Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT, BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE, BERLIN-DAHLEM · F. K. DRESCHER-KADEN, GÖTTINGEN · H. v. FICKER, WIEN · R. GRAMMEL, STUTTGART

O. HAHN, BERLIN-DAHLEM · M. HARTMANN, BERLIN-DAHLEM · F. KÖGL, UTRECHT · M. v. LAUE, BERLIN · E. v. d. PAHLEN, POTSDAM

F. SAUERBRUCH, BERLIN · H. SPEMANN, FREIBURG I. BR. · H. STILLE, BERLIN · F. v. WETTSTEIN, BERLIN-DAHLEM

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND

ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 45 (SEITE 721—736) · 5. NOVEMBER 1937 · 25. JAHRGANG

INHALT:

Fünfundzwanzig Jahre Laue-Diagramm. Mit einer Zusammenstellung der heutigen Kenntnisse über Atomabstände in Kristallen. Von F. LAVES, Göttingen. (Schluß.) (Mit 2 Figuren) 721

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Zur Frage der physikalischen Weltkonstanten. Von ARTHUR HAAS, Notre Dame (Indiana, USA.) 733

Elektronenbandenspektren der linearen, dreiatomigen Moleküle $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2. Von M. WEHRLI, Basel. (Mit 1 Figur) . . . 734

BESPRECHUNGEN:

v. BUDDENBROCK, W., Grundriß der vergleichenden Physiologie. (Ref.: Erich v. Holst, Berlin) 735

ZECHMEISTER, L., Carotinoide. (Ref.: H. Brockmann, Göttingen) 736

ULMANN, MAX, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. (Ref: H. Staudinger, Freiburg) 736

Schnell und exakt können Sie Ihre mikroskopischen Untersuchungen durchführen, wenn Sie ein pankratisches Hensoldt-Mikroskop besitzen.

Hensoldt

TAMI RM 45.—
Vergr. 35—225 mal

METAMI RM 150.—
Vergr. 40—760 mal

PROTAMI RM 220.—
Vergr. 40—1450 mal

sind stets arbeitsbereit und leicht zu handhaben. Der unbequeme Okularwechsel ist vermieden! Die Vergrößerung ist jederzeit genau ablesbar! Diese Mikroskope beanspruchen nur wenig Platz im Laboratorium und sind durch eine stabile Kappe gegen Schmutz und Beschädigungen geschützt, als handliche Reisemikroskope daher unübertroffen! Eine große Erleichterung bedeutet die kleine elektrische Beleuchtungseinrichtung, die am Mikroskop befestigt wird. Zusatzapparate, wie Dunkelfeldkondensor, Polarisations-Apparat usw., ermöglichen eine vielseitige Verwendung. Der niedrige Preis erleichtert die Anschaffung dieser Mikroskope

Verlangen Sie unsere Liste KLM. N 5 kostenlos, auch über Stative, Meßmikroskope und Lupen, Projektionsapparate

M. Hensoldt & Söhne, Optische Werke A.-G., Wetzlar

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an

Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24, erbeten.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung (entsprechend § 42 des Verlagsgesetzes) der in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihre Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24
Fernsprecher: 21 51 11.

Hochwertige Forschungs-Mikroskope
preisw., vielbegehrt u. glänzend beurteilt, mit erstkl. Wetzl. Optik d. Fa. Otto Seibert, der Jüngere, Wetzlar, Garantie, 3 Objekt., 4 Okul. (1/12 Oelimm.), Vergr. bis 2500 ×, große, mod. Stativform, Mikrophototubus, groß., runder, drehbarer Zentriertisch, Beleuchtungsapparat nach Abbe usw., komplett im Schrank **RM 180.—**. Ratenzahlung! Unverbindl. kostenlose Ansicht.
Dr. **Adolf Schröder, Kassel 81,** Optische Instrumente

Der Sammler des WHW.
steht im Dienst für Dich, denn er ist ein Bindeglied der Gemeinschaft. Nur durch diese Gemeinschaft lebst auch Du!

Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen

Fünf Vorträge

von **M. v. Laue**

Professor an der Universität Berlin

Mit 15 Abbildungen. 46 Seiten. 1935. RM 3.60

Diese Vorträge, gehalten auf Einladung des Institute for Advanced Study und der Universität in Princeton, N. J., behandeln die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiete der Röntgen- und Elektronen-Strahl-Interferenzen. Der Verfasser gibt eine Übersicht über die neuere Entwicklung, die die Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen genommen hat.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

C. H. F. MÜLLER A. G., RÖNTGENWERK
Abt. Materialuntersuchung
BERLIN NW 40, HINDERSINSTR. 14

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

25. Jahrgang 5. November 1937 Heft 45

Fünfundzwanzig Jahre Laue-Diagramm.

Mit einer Zusammenstellung der heutigen Kenntnisse über Atomabstände in Kristallen.

Von F. LAVES, Göttingen.

(Schluß[1].)

Ionen- und Atomradien in Kristallen in Abhängigkeit von der Bindungsart.

Als Abschluß dieses kurzen Überblicks sollen nun noch die Ergebnisse eines Teilgebietes der Kristallchemie in etwas ausführlicher Form gebracht werden: Eine Zusammenstellung der Ionen- bzw. Atomradien bzw. -abstände, wie sie heute nach einer 25jährigen Periode experimenteller Forschung und zum Teil auch theoretischer Überlegung in ihrer Abhängigkeit von den chemischen Bindungsarten vorliegen.

Die Vorstellung, daß sich in den Kristallen die Atome etwa wie Kugeln verhalten, denen man einen Radius zuordnen kann, wurde schon sehr frühzeitig von W. L. BRAGG (26) aufgegriffen. Die von BRAGG aus dem damaligen Material ermittelten Radien litten jedoch unter dem Mangel, daß bei ihrer Berechnung die speziellen geometrischen und physikalischen Verhältnisse der verwendeten Strukturen nicht berücksichtigt wurden. Immerhin ergab sich bereits eine gewisse Ähnlichkeit des Atomradienverlaufes als Funktion der Ordnungszahl mit der Atomvolumenkurve.

Ionenbindung.

A. Radien nach Goldschmidt. Von größter Bedeutung für die Entwicklung der Kenntnis über die Atom- und Ionengrößen wurden die von V. M. GOLDSCHMIDT und seinen Mitarbeitern (insbesondere BARTH, LUNDE, ZACHARIASEN, OFTEDAL) im Jahre 1923 begonnenen systematischen Untersuchungen über den Kristallbau chemisch relativ einfacher Stoffe. Weit über 100 verschiedene Verbindungen wurden dargestellt und röntgenographisch vermessen. GOLDSCHMIDT erkannte auf Grund seines umfangreichen Materials, daß die Wirkungssphären („Radien") der Atome bzw. Ionen stark von der Kristallstruktur und dem Zustand abhängen, in welchem sie vorliegen. Die Konsequenz im Verfolgen dieser Erkenntnis, verbunden mit seinem und seiner Mitarbeiter zähem Willen, experimentelle — insbesondere chemisch präparative — Schwierigkeiten zu überwinden, ermöglichte es, 1926 (27) ein geschlossenes System von Ionenradien zu publizieren. Sie seien in Tabelle 1 mitgeteilt.

B. Radien nach Pauling. PAULING (28) gelang es sodann 1927 als Gast im Institut SOMMERFELDS, unter Verwendung der experimentell vorliegenden Atomabstände:

Na—F (Ne-Schale)	= 2,31
K—Cl (Ar-Schale)	= 3,14
Rb—Br (Kr-Schale)	= 3,43
Cs—I (X-Schale)	= 3,85

sowie eines aus Li_2O ermittelten „Radius" für Li = 0,60 theoretisch Ionenradien abzuleiten. Ionenradius wird von PAULING in der zitierten Arbeit wie folgt definiert: Die Summe der Radien zweier Ionen ist gleich deren Abstand in einem normalen Kristall, der aus diesen Ionen besteht und NaCl-Struktur hat. Auf Grund wellenmechanischer Vorstellungen teilt er die eben angeführten Abstände in die Summe zweier einwertiger („univalent") Ionenradien auf, indem er ansetzt, daß sich die Ionenradien umgekehrt proportional verhalten wie die effektive Kernladung. Die effektive Kernladung wird zu $(Z-S_s)e$ angenommen, wo Z Atomnummer, e Elementarladung bedeuten. S_s trägt der Abschirmung des vom Kern ausgehenden Feldes durch die inneren Elektronen Rechnung. Es wird gesetzt $S_s = S_{s_0} + (Z - Z_0)\,\Delta S_s$. Es bedeutet hierin Z die Atomnummer des betrachteten Ions, Z_0 die Atomnummer der dem betrachteten Ion zuzuordnenden stabilen (Edelgas oder 18—) Schale. S_{s_0} und ΔS_s sind wellenmechanisch ermittelte Werte, welche für Ionen derselben Schalen (also He-, Ne-, Ar-, Xe-, Cu^+-, Ag^+-, Au^+-Schalen) jeweils konstant sind. Mit Hilfe dieses Ansatzes werden von PAULING nicht nur die Radien von Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ und F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ermittelt, sondern die Radien aller Ionen mit stabilen Schalen. Dieses Verfahren liefert Radien, denen keine reelle Bedeutung zukommt, die aber als Rechengrößen — wie wir später sehen werden — nützlich sind. Denn es sind Radien, welche die Ionen (also z. B. Mg^{++} und O^{--} oder Al^{+++} und N^{---} usw.) haben würden, wenn sie „einwertig" wären, aber trotzdem Edelgaskonfiguration bzw. 18-Konfiguration hätten. Sie werden von PAULING „univalent radii" (R_1) genannt. Diese univalenten Radien sind in Tabelle 2 aufgenommen worden. Um nun zu Radien (R_z) zu kommen, welche zur Berechnung von Atomabständen dienen können, muß für Ionen, deren Wertigkeit größer als 1 ist, die Wertigkeit z berücksichtigt werden. PAULING leitet folgende Beziehung ab: $R_z = R_1 z^{-\frac{2}{n-1}}$. Hierin bedeutet n den BORNschen Abstoßungsexponenten, der aus

[1] Siehe Heft 44, S. 705.

experimentellen Messungen der Kompressibilität entnommen werden kann. n ist im wesentlichen von der Hauptquantenzahl abhängig. Als mittlere Werte werden von PAULING für Ionen mit

He-Konfiguration	5
Ne-Konfiguration	7
Cu- u. Ar-Konfiguration	9
Ag- u. Kr-Konfiguration	10
Au- u. Xe-Konfiguration	12

angenommen. Die in dieser Weise gewonnenen „theoretischen" Radien sind in Tabelle 1 kursiv gesetzt worden. Die gute Übereinstimmung mit den experimentell von GOLDSCHMIDT ermittelten Radien läßt es berechtigt erscheinen, in den Fällen, in welchen bislang eine Radienbestimmung auf Grund der GOLDSCHMIDTschen Methode des Vergleichs kommensurabler Strukturen nicht möglich war, die von PAULING berechneten als in erster Näherung kommensurabel mit den GOLDSCHMIDTschen anzusehen und zu verwenden.

Die experimentelle Grundlage für die theoretische Ableitung der Radien PAULINGS sind die Ionenabstände Na-F, K-Cl, Rb-Br, Cs-I aus den Verbindungen NaF, KCl, RbBr mit NaCl-Struktur und CsI mit CsCl-Struktur. Die Radien werden also am besten stimmen für Verbindungen des Typ AB in Kristallen ähnlicher Bindungsart wie NaCl. Ähnliches gilt für die von GOLDSCHMIDT empirisch abgeleiteten Radien, welcher bereits darauf hinwies, daß die Koordinationszahl (im folgenden immer mit KZ. abgekürzt) einen starken Einfluß auf die Radiengröße habe. Der von ihm experimentell gefundene Einfluß ist in Tabelle 1 mit angegeben worden.

C. Radien nach ZACHARIASEN. Von ZACHARIASEN (29) konnte nun gezeigt werden, daß der Ein-

Tabelle 1. Ionenradien nach V. M. GOLDSCHMIDT (27) (empirisch), L. PAULING (28) (theoretisch) und W. H. ZACHARIASEN (29) (empirisch-theoretisch).

Schale	Mit abgeschlossenen Edelgasschalen											Mit abgeschlossenen 18-Schalen						
	4−	3−	2−	1−	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
He				H a)	He	Li	Be	B	C	N	O	F							
				1,54	~1,22	0,78	0,34		~0,2	~0,15									
				2,08		*0,60*	*0,31*	*0,20*	*0,15*	*0,11*	*0,09*	*0,07*							
				1,36		*0,68*	*0,39*	*0,24*	*0,19*										
Ne	C	N	O	F	Ne b)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl							
			1,32	1,33	1,60	0,98	0,78	0,57	0,39	~0,35	0,3								
	2,60	*1,71*	*1,40*	*1,36*		*0,95*	*0,65*	*0,50*	*0,41*	*0,34*	*0,29*	*0,26*							
			1,40	*1,33*		*0,98*	*0,71*	*0,55*	*0,44*										
Ar u. Cu	Si	P	S	Cl	Ar b)	K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
			1,74	1,81	1,92	1,33	1,06	0,83	0,64	~0,4	~0,35			0,83	0,62	0,44		~0,35	
	2,71	*2,12*	*1,84*	*1,81*		*1,33*	*0,99*	*0,81*	*0,68*	*0,59*	*0,52*	*0,46*	*0,96*	*0,74*	*0,62*	*0,53*	*0,47*	*0,42*	*0,39*
			1,85	*1,81*		*1,33*	*0,98*	*0,78*	*0,62*										
Kr u. Ag	Ge	As	Se	Br	Kr b)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
			1,91	1,96	1,98	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69			1,13	1,03	0,92	0,74			
	2,72	*2,22*	*1,98*	*1,95*		*1,48*	*1,13*	*0,93*	*0,80*	*0,70*	*0,62*		*1,26*	*0,97*	*0,81*	*0,71*	*0,62*	*0,56*	*0,50*
			1,96	*1,96*		*1,48*	*1,15*	*0,93*	*0,79*										
X u. Au	Sn	Sb	Te	J	X b)	Cs	Ba	La	Ce				Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			2,11	2,20	2,18	1,65	1,43	1,22	1,02					1,12	1,05	0,84			
	2,94	*2,45*	*2,21*	*2,16*		*1,69*	*1,35*	*1,15*	*1,01*				*1,37*	*1,10*	*0,95*	*0,84*	*0,74*		
			2,18	*2,19*		*1,67*	*1,31*	*1,06*	*0,89*										

Einige weitere Ionenradien (GOLDSCHMIDT empirisch, PAULING empirisch).

1-wertig	NH_4	Tl	2-wertig	Mn	Fe	Co	Ni	Pb	Ra	3-wertig	Ti	V	Co	Mn	Fe	Rh	La bis Cp
	1,43	1,49		0,91	0,83	0,82	0,78	1,32	1,52		0,69	0,65	0,64	0,70	0,67	0,68	1,22—0,99
		1,44		*0,80*	*0,75*	*0,72*	*0,69*	*1,21*	c)								

4-wertig	V	Mn	Nb	Mo	W	U	Ru	Os	Jr	Te	Pr	Tb	Th
	0,61	0,52	0,69	0,68	0,68	1,05	0,65	0,67	0,66	0,89	1,00	0,89	1,10
	0,59	*0,50*	*0,67*	*0,66*	*0,66*	*0,97*	*0,63*	*0,65*	*0,64*	*0,81*	*0,92*		*1,02*

Bemerkungen zur Tabelle 1: Die Zahlen jeweils der obersten Zeile sind Werte von GOLDSCHMIDT, der zweiten und dritten (kursiv gesetzt) von PAULING und ZACHARIASEN.

Die Werte gelten für die Koordinationszahl 6. Bei anderen Koordinationszahlen müssen Korrekturen angebracht werden. KZ. = 4: −6%; KZ. = 8: +3%; KZ. = 12: +12%.

a) Nach Untersuchungen von E. ZINTL u. A. HARDER, Über Alkalihydride. Z. physik. Chem. (B) **14**, 265 (1931). Der Wert für H^- steigt vom LiH zum CsH von 1,26 bis 1,54 an.

b) Die Werte sind die halben Atomabstände in den Elementstrukturen mit der KZ. 12, sind also nicht streng vergleichbar mit den anderen.

c) Von G. E. R. SCHULZE aus RaF_2 bestimmt. Z. physik. Chem. (B) **32**, 430 (1936).

fluß der KZ. bei verschiedenen Ionen verschieden ist und daß für diese Verschiedenheit des Einflusses im wesentlichen der für die verschiedenen Ionen verschiedene BORNsche Abstoßungsexponent verantwortlich zu machen ist. Weiter zeigte ZACHARIASEN, daß bei Kristallen mit Ionen verschiedener Valenz Abweichungen von den GOLDSCHMIDTschen Radien beobachtet werden können. Es ist ZACHARIASEN gelungen, diese Einflüsse quantitativ zu fassen und Korrektionstabellen, die wir im folgenden wiedergeben wollen, anzugeben.

Zu diesem Zweck schließt sich ZACHARIASEN an die Vorstellungen PAULINGS an. Insbesondere benötigt er, um eine allgemeingültige Korrektionstabelle für den Einfluß der Coulomb-Kräfte (Valenz) angeben zu können, Ionen in einem — hypothetisch — gleichen Zustand. Er bedient sich hierzu des schon von PAULING geschaffenen (oben bereits erwähnten) Begriffes „univalenter Radien". Für solche univalenten Radien leitet er den Einfluß der KZ. und der Valenz ab. Aus dem vorhandenen experimentellen Material — es handelt sich hierbei im wesentlichen um das von GOLDSCHMIDT und seinen Mitarbeitern in den Jahren 1923—1926 gesammelte sowie um viele späteren Untersuchungen, zum nicht geringen Teil von ZACHARIASEN selbst ausgeführte — ermittelt er dann empirische univalente Radien, welche unter Verwendung der noch näher zu besprechenden Korrektionen mit den experimentellen Befunden am besten übereinstimmen. Da es sich eingebürgert hat, die GOLDSCHMIDTschen Radien als empirisch und die PAULINGschen als theoretisch zu bezeichnen, wird man die ZACHARIASENschen wohl am besten als empirisch-theoretisch charakterisieren.

Tabelle 2 zeigt diese univalenten Radien. Zum Vergleich sind die von PAULING theoretisch ermittelten hinzugesetzt. Um von diesen univalenten Radien zu den zu erwartenden Atomabständen zu gelangen, seien die Korrekturen, ohne hier im einzelnen auf die ZACHARIASEN-PAULINGschen Überlegungen einzugehen, kurz zusammengestellt.

Es bedeute $d_{z_1 z_2}$ den gesuchten Abstand Kation-Anion, z_1 und z_2 seien die Wertigkeiten der beiden Ionen. d_{11} bedeute die Summe der entsprechenden univalenten Radien, die man der Tabelle 2 entnehmen kann. n bedeute den BORNschen Abstoßungsexponenten, den man ebenfalls der Tabelle 2 entnehmen kann (z. B. würde sich für BaS als Mittelwert für n 10,5 ergeben). Es gilt dann

$$d_{z_1 z_2} = d_{11} \cdot K \Big/ \sqrt[n-1]{z_1 z_2}.$$

Den Wurzelwert als Funktion von n und $z_1 z_2$ kann man Tabelle 3 entnehmen. K bedeutet einen Faktor, der den von n abhängigen Einfluß der KZ. berücksichtigt. K kann der Tabelle 4 entnommen werden. Für die KZ. 6 muß $K = 1$ sein, da die univalenten Radien für die KZ. = 6 gelten.

Daß auch der Radienquotient einen Einfluß auf den Abstand Kation-Anion ausüben wird,

Tabelle 2a. Univalente Radien nach ZACHARIASEN (29) und PAULING (28) (kursiv gesetzt).

Schale	4−	3−	2−	1−	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
He				H	Li	Be	B	C	N		
$n=5$				1,36	0,68	0,55	0,42	0,38	0,35		
				2,08	*0,60*	*0,44*	*0,35*	*0,29*	*0,25*		
Ne	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$n=7$	2,49	2,02	1,76	1,33	0,98	0,89	0,79	0,69	0,66	0,64	0,63
	4,14	*2,47*	*1,76*	*1,36*	*0,95*	*0,82*	*0,72*	*0,65*	*0,59*	*0,53*	*0,49*
Ar	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$n=9$	2,97	2,56	2,20	1,81	1,33	1,17	1,03	0,88	0,82	0,70	0,68
	3,84	*2,79*	*2,19*	*1,81*	*1,33*	*1,18*	*1,06*	*0,96*	*0,88*	*0,81*	*0,75*
Kr		As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	
$n=10$		2,62	2,29	1,96	1,48	1,34	1,19	1,07	0,98	0,90	
		2,85	*2,32*	*1,95*	*1,48*	*1,32*	*1,20*	*1,09*	*1,00*	*0,93*	
X		Sb	Te	J	Cs	Ba	La	Ce			
$n=12$		2,77	2,47	2,19	1,67	1,49	1,30	1,14			
		2,95	*2,50*	*2,16*	*1,69*	*1,53*	*1,39*	*1,27*			
Em								Th			
$n=14$								1,24			

Tabelle 2b. Univalente Radien nach PAULING (28).

Schale	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Cu	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
$n=9$	0,96	0,88	0,81	0,76	0,71	0,66	0,62
Ag	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
$n=10$	1,26	1,14	1,04	0,96	0,89	0,82	0,77
Au	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
$n=12$	1,37	1,25	1,15	1,06	0,98		

Bemerkungen zu Tabelle 2: Diese Tabelle darf nur in Verbindung mit den folgenden Korrektionstabellen benutzt werden.

liegt auf der Hand (es sei hier nicht an den starken Einfluß durch Strukturumschlag mit KZ.-Änderung gedacht). Der Einfluß wird jedoch gering sein, solange Ionen gleicher Ladung (im allgemeinen die Anionen) sich nicht „berühren". Eine quantitative Berechnung dieses Einflusses wurde von ZACHARIASEN nicht gegeben. Er begnügt sich mit der qualitativen Angabe, daß die beobachteten Abstände um so mehr nach oben gegenüber den berechneten abweichen werden, je näher sich wegen des Radienquotienten die Anionen kommen können.

Zur Ermittlung des Einflusses der KZ. ist es nötig, festzulegen, welche Zahl als wirksame KZ. zugrunde gelegt werden soll. Es bestehen keine Schwierigkeiten bei Verbindungen des Typus AB, weil bei diesen die KZ. von A um B aus geometrischen Gründen gleich der von B um A sein muß. Liegen jedoch Verbindungen $A_n B_m$ mit $n \neq m$ vor, so haben die A andere KZ. als die B. Als wirksame KZ. zur Berechnung des Abstandes Kation-Anion ist dann immer die KZ. des Kations zu wählen, d. h. die Anzahl der Anionen, welche das Kation umgeben. Das gleiche gilt auch für Verbindungen aus mehr als zwei Elementen.

Tabelle 3. $\sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ als Funktion von $z_1 z_2$ und n.

z_1z_2 \ n	5	6	7	8	9	10	11	12
2	1,189	1,149	1,122	1,104	1,091	1,080	1,073	1,065
3	1,316	1,246	1,201	1,170	1,147	1,130	1,116	1,105
4	1,414	1,320	1,259	1,219	1,190	1,166	1,151	1,134
5	1,496	1,380	1,308	1,259	1,223	1,196	1,175	1,158
6	1,565	1,431	1,348	1,292	1,251	1,220	1,196	1,177
7	1,627	1,476	1,383	1,320	1,275	1,241	1,215	1,194
8	1,682	1,516	1,414	1,346	1,297	1,260	1,231	1,208
9	1,732	1,552	1,443	1,369	1,317	1,276	1,246	1,221
10	1,778	1,585	1,468	1,390	1,333	1,292	1,259	1,234
12	1,861	1,644	1,513	1,426	1,364	1,318	1,282	1,253
14	1,934	1,695	1,552	1,458	1,391	1,341	1,302	1,271
15	1,968	1,719	1,570	1,472	1,403	1,351	1,311	1,279
16	2,000	1,742	1,585	1,486	1,416	1,360	1,320	1,286

Tabelle 4. K als Funktion der Koordinationszahl und des BORNschen Abstoßungsexponenten n.

KZ. \ n	5	6	7	8	9	10	11	12
12	1,160	1,126	1,104	1,088	1,077	1,068	1,061	1,056
9	1,087	1,069	1,057	1,048	1,043	1,038	1,034	1,031
8	1,067	1,053	1,044	1,038	1,033	1,029	1,026	1,024
6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
4	0,920	0,936	0,946	0,954	0,959	0,963	0,967	0,970
3	0,862	0,889	0,906	0,919	0,928	0,936	0,942	0,947
2	0,793	0,834	0,857	0,877	0,890	0,902	0,911	0,919

ZACHARIASEN gibt in der Tabelle 8 der zitierten Arbeit eine große Anzahl beobachteter und berechneter Abstände. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zeigt die praktische Bedeutung der ZACHARIASENschen Radien mit zugehörigen Korrektionsmethoden.

Von größter Bedeutung sind auch die ZACHARIASENschen Überlegungen für die Berechnung der kürzesten Abstände, welche Anionen haben können. Auch diese Minimalabstände sind vom BORNschen Abstoßungsexponenten n, der KZ. und der Wertigkeit des Zentralions abhängig. Bedeutet R den univalenten Radius des Anions, $R_{z_1 z_2}$ den Radius des z_2-wertigen Anions in der Koordinationssphäre des z_1-wertigen Kations, so ist $2\,R_{z_1 z_2}$ der kürzeste Abstand, den zwei Anionen haben *können;* ob sie ihn erreichen, hängt natürlich vom Radienquotienten ab. Man erhält $R_{z_1 z_2}$ aus der Beziehung

$$R_{z_1 z_2} = R \cdot K \sqrt[n-1]{z_1 z_2}.$$

Bezüglich der Werte von K und n vergleiche oben. Um einen Überblick über diese Minimalwerte zu geben, bringen wir eine Tabelle, die von ZACHARIASEN für $K = 1$, also die KZ. 6 berechnet wurde. Die Tabelle 5 gibt für verschiedene Anionensorten die Minimalabstände als Funktion der Wertigkeit z_1 des zentralen Kations. Daß die Tabelle 5 keine festen Zahlen, sondern Bereiche angibt, liegt daran, daß je nachdem, ob n klein oder groß ist, auch $R_{z_1 z_2}$ klein oder groß ist (nach obiger Formel). Man wird annehmen dürfen, daß diese Minimalabstände nur selten erreicht werden. Gehören zwei benachbarte Anionen gleichzeitig zu zwei Koordinationssphären mit verschiedenartigen Zentralatomen, so wird man, um wirklich den kleinstmöglichen Abstand kennenzulernen, die Rechnung für beide Fälle durchführen müssen.

Um einen direkten Vergleich der ZACHARIASENschen Radien mit den GOLDSCHMIDT- und PAULINGschen zu ermöglichen, muß man die ZACHARIASENschen univalenten Radien der Tabelle 2 durch $\sqrt[n-1]{z^2}$ (z-Wertigkeit des Ions, n ist auch aus Tabelle 2 zu entnehmen) dividieren. Die so erhaltenen Radien sind in Tabelle 1 mit angegeben worden.

Wie von ZACHARIASEN ausdrücklich hervorgehoben wird, gelten seine Ableitungen nur für Ionen mit Edelgaskonfiguration. Versuche, auch andere Ionen in das System mit einzubeziehen, scheiterten. Er illustriert dies u. a. durch folgendes Beispiel:

d_{Na-F} =	2,31	d_{Na-Br} =	2,98
d_{Ag-F} =	2,46	d_{Ag-Br} =	2,88
Differenz =	−0,15	Differenz =	+0,10

Der Ersatz des Natriums durch Silber macht sich also im Fluorid ganz anders bemerkbar als im Bromid. Derartige Unstimmigkeiten wurden auch bereits von V. M. GOLDSCHMIDT bei der Aufstellung seiner kristallchemischen Sätze gefunden und qualitativ mit Hilfe der Begriffe „Polarisierbarkeit des Anions" und „polarisierende Wirkung des Kations" erklärt.

Tabelle 5. Kleinstmöglicher Anionenabstand $2\,R_{z_1 z_2}$ als Funktion von z_1 (Wertigkeit des zentralen Kations) für verschiedene Anionensorten.
Da $R_{z_1 z_2}$ auch noch von n abhängt ($R_{z_1 z_2}$ ist klein, wenn n klein, und groß, wenn n groß ist), sind in der Tabelle Minimalbereiche angegeben.

z_1	1	2	3	4	5
N—N	3,22—3,54	2,82—3,27	2,60—3,11	—	—
O—O	3,06—3,24	2,67—3,00	2,46—2,85	2,32—2,73	2,22—2,68
F—F	2,66	2,31—2,45	2,13—2,34	1,93—2,20	—
S—S	3,92—4,09	3,49—3,80	3,26—3,64	3,11—3,53	—
Cl—Cl	3,62	3,23—3,37	3,01—3,22	—	—
Se—Se	4,12—4,27	3,70—3,98	3,47—3,83	3,32—3,72	—
Br—Br	3,92	3,52—3,65	3,31—3,51	—	—
Te—Te	4,50—4,64	4,10—4,36	3,89—4,20	3,74—4,09	—
I—I	4,38	3,99—4,11	3,78—3,96	—	—

Homöopolare Bindung.

Von HUGGINS (1926) (30) sowie von HUGGINS und PAULING (1934) (31) ist der Versuch gemacht worden, die Polarisationseigenschaften, soweit sie sich auf die Atomabstände auswirken, quantitativ zu erfassen. Der Ionenbindung, bei welcher man noch mit guter Annäherung an die tatsächlichen

Verhältnisse an kugelförmige Gebilde mit bestimmbaren Radien denken kann, wird die kovalente (in der deutschen Literatur entspricht diesem Begriff homöopolar) Bindung gegenübergestellt.

Auf Grund quantenmechanischer Überlegungen werden von HUGGINS und PAULING Bedingungen aufgestellt, die für das Auftreten kovalenter Bindung notwendig sind. Sie schließen sich hierbei eng an die bekannten Vorschläge von LEWIS und auch LANGMUIR an. Ihre quantenmechanischen, meist qualitativen Überlegungen fußen auf den von HEITLER und LONDON für das H_2-Molekül durchgeführten quantitativen Überlegungen sowie auf Arbeiten von MULLIKEN, VAN VLECK und SLATER. Anschaulich gesprochen liegt kovalente Bindung dann vor, wenn eine ganze Anzahl von Elektronenpaaren (1 Paar = einfache Bindung, 2 Paar = Doppelbindung usw.) zu zwei benachbarten Atomen (bzw. „Ionen") gleichzeitig gehört und dadurch analog zur H_2-Bindung Anlaß zu Resonanz- oder Austauschkräften gibt. Die beiden Elektronen eines Paares besetzen dann jeweils mit antiparallel gestellten Spins *s*-, *p*- oder *d*-Zustände des zentralen Atoms. (In vielen Fällen wird man beide Partner einer Verbindung als zentrale Atome ansehen können, z. B. in den Strukturen mit tetraedrischer Koordination, wie ZnS, AlP usw.) Oft kann auf Grund magnetischer Eigenschaften festgestellt werden, ob Ionen- oder kovalente Bindung vorliegt [s. z. B. auch KLEMM (32)].

In gleicher Weise wie es GOLDSCHMIDT gelang, den Ionen Radien zuzuordnen derart, daß jeweils die Summe zweier Radien den Ionenabstand lieferte, gelang es nun auch HUGGINS und PAULING, bei kovalenter Bindung den Atomen Größen zuzuordnen, welche jeweils addiert die experimentell beobachteten Atomabstände meist sehr gut wiedergeben. Diesen „Radien" kommt aber weit weniger als den Ionenradien eine anschauliche Bedeutung zu. Atome mit solchen kovalenten Radien sind als Einzelgebilde ziemlich unvorstellbar, ihre Radien erhalten erst als Summe der Radien zweier benachbarter Atome für diejenigen Richtungen reelle Bedeutung, in welchen die Bindung in oben erwähnter Weise durch ein Elektronenpaar, dessen Elektronen sich in gleichem Zustande, aber mit antiparallelen Spins befinden, besorgt wird.

Je nachdem, welche Zustände mit Elektronenpaaren besetzt sind, unterscheiden HUGGINS und PAULING in der Hauptsache 3 Gruppen:

1. Die sp^3-Bindung. Es liegt tetraedrische Koordination vor. Bei dieser Bindung gelten die tetraedrischen Standardradien (s. Tabelle 6).

2. Die d^2sp^3-Bindung. Das Metallatom ist nahezu oktaedrisch von 6 Nichtmetallen umgeben, z. B. im FeS_2-Typ. Die Radien der zentralen Metallatome bei diesem Bindungstyp werden von HUGGINS und PAULING oktaedrische Standardradien genannt (s. Tabelle 7). Für die Radien der Nichtmetalle werden die tetraedrischen Radien (Tabelle 6) benutzt.

Tabelle 6. „Tetraedrische Standardradien" nach PAULING und HUGGINS (31).

	Be 1,07	B 0,89	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64
	Mg 1,40	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
Cu 1,35	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14	Br 1,11
Ag 1,53	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32	I 1,28
Au 1,50	Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,46		

Tabelle 7. „Oktaedrische Standardradien" nach PAULING und HUGGINS (31).

Valenz	Fe	Co	Ni	Ru Os	Rh Ir	Pd Pt	Ag Au
II	1,23	1,32	1,39	1,33	1,43	1,50	1,54
III		1,22	1,31		1,32	1,42	1,49
IV			1,21	1,37[1]		1,31	1,41
	Ti	Zr	Sn	Pb	Se		
IV	1,36	1,51	1,49	1,54	1,40		

3. Die $d\,sp^2$-Bindung. Es liegt ebenfalls wie im 1. Fall die KZ. 4 vor, jedoch bedingt der Umstand, daß statt der 3 *p*-Zustände im 1. Fall ein *d*- und zwei *p*-Zustände besetzt sind, eine höhere Stabilität quadratischer Koordination gegenüber tetraedrischer. Tabelle 8 gibt Radien von Elementen mit den Wertigkeiten, die als Zentralatome quadratischer Umgebung auftreten können. Die Radien der nichtmetallischen Elemente entnehme man wieder der Tabelle 6.

Tabelle 8. „Quadratische Radien" nach PAULING und HUGGINS (31).

	Co	Ni	Cu[2]	Rh Ir	Pd Pt	Ag Au
Wertigkeit	1	2	3	1	2	3
	1,23	1,22	1,21	1,33	1,32	1,31

4. Wenn mehr als zwei *d*-Zustände verfügbar sind, ist trigonalprismatische Umgebung (KZ. 6) möglich; als Beispiele werden MoS_2 und WS_2 genannt, aus denen die Radien des 4-wertigen Mo und W zu 1,37 und 1,44 berechnet werden. Als Radius des nichtmetallischen Partners sind wieder die Werte der Tabelle 6 einzusetzen. Es wird in diesem Falle auch die KZ. 8 für möglich gehalten.

5. Bei anderen Koordinationen mit kovalenten Bindungen ist der Radius ebenso wie bei Ionenverbindungen von der Koordinationszahl abhängig. HUGGINS und PAULING geben z. B. für

[1] Dieser Wert gilt für das 4-wertige Osmium (MCCULLOUGH) [Z. Kristallogr. **94**, 149 (1936)]. Der aus den Verbindungen K_2OsCl_6 und K_2OsBr_6 bestimmte Wert erscheint auffällig hoch.

[2] Für das 2-wertige Cu fand HARKER [Z. Kristallogr. **93**, 145 (1935)] in der Verbindung $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ den Wert 1,32.

den effektiven Radius des einwertigen Silbers für die KZ. 4 (Ag I), 2 (Ag_2O, AgCN), 1 (Ag-Halogenide, bandenspektrographisch bestimmt) die Werte 1,53, 1,36 und 1,12.

Besonders für Zwecke der organischen Chemie wichtig erscheinen die von HUGGINS und PAULING zusammengestellten „Normal-Valenz-Radien nichtmetallischer Atome". Diese Radien geben die Größen wieder, mit denen sich die einzelnen Atome an dem interatomaren Abstand beteiligen, wenn die Anzahl ihrer Bindungen gerade ihrer normalen Wertigkeit entspricht (z. B. Si 4-wertig, Sb 3-wertig, Br 1-wertig usw.). Tabelle 9 zeigt die Werte; sie sind den „tetraedrischen" Radien der Tabelle 6 sehr ähnlich.

Tabelle 9. Normalvalenzradien nichtmetallischer Atome nach PAULING und HUGGINS (31). Radien für einfache Bindung (1 Elektronenpaar).

				H 0,28
B 0,89	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64
	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
	Sn 1,40	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,33
	Pb 1,46	Bi 1,51		

Doppelbindung (Faktor 0,90) (2 Elektronenpaare).

B 0,80	C 0,69	N 0,63	O 0,59
			S 0,94

Dreifachbindung (Faktor 0,79) (3 Elektronenpaare).

C 0,61	N 0,55	O 0,52

Bezüglich aller dieser von HUGGINS und PAULING zusammengestellten Radien ist jedoch nachdrücklichst auf folgendes hinzuweisen: Sie wurden derart gewonnen, daß versucht wurde, unter plausiblen Annahmen Radien zu finden, die am besten für das gesamte bisher bekannt vorliegende experimentelle Material passen würden. Es ist erstaunlich, wie gut sich die beobachteten Atomabstände als Summen der vorstehend gegebenen Radien berechnen lassen, so daß es gerechtfertigt erscheint, diese Werte mit einer großen Wahrscheinlichkeit zur Berechnung der Abstände noch unbekannter Strukturen oder Moleküle verwenden zu können. Sollte dann das Experiment starke Abweichungen von den zu erwartenden Werten ergeben, so wird man mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine starke Abweichung in der Bindung schließen dürfen. Eine besonders auffällige Abweichung, nämlich die des MnS_2 und $MnTe_2$, wird ausführlich auch von HUGGINS und PAULING diskutiert. Es ergibt sich ein Radius von 1,55 bis 1,59 für das 2-wertige Mn gegenüber einem Wert von etwa 1,15, den man durch Extrapolation aus Tabelle 7 erwarten sollte. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß in MnS_2 keine kovalente Bindung vorliegt, sondern daß MnS_2 aus M^{++}- und S_2^{--}-Ionen aufgebaut ist. Hierzu paßt, daß MnS_2 trotz gleichen Strukturtyps viel weicher ist als FeS_2.

Inwieweit die HUGGINS-PAULINGschen Normalvalenzradien der Tabelle 9 für Atomabstände in organischen Molekülen verwendbar sind, sei an einer Zusammenstellung (s. Tabelle 10) gezeigt, deren Werte bis auf einige Zusätze einer Zusammenstellung von J. M. ROBERTSON (33) entnommen sind. J. M. ROBERTSON, dem wir wohl die exaktesten Strukturbestimmungen (mittels quantitativer Intensitätsbestimmungen und Fourieranalyse) organischer Substanzen verdanken, nahm in seine Tabelle nur ganz sicher erscheinende Werte auf. Man erkennt zum Teil starke Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten, und zwar im allgemeinen in dem Sinne, daß die gemessenen Werte kleiner sind als die berechneten. Diese Erscheinung wird von PAULING, BROCKWAY und BEACH (34) mit Hilfe eines Resonanzeffektes zwischen Einfach- und Doppelbindung erklärt, d. h. die Doppelbindungen können in einem Molekül gelegentlich in verschiedener Weise lokalisiert sein, Zum Beispiel sind beim Benzol folgende beiden Möglichkeiten vorhanden:

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten tritt Resonanz auf mit dem Effekt, daß der Abstand zweier C-Atome, deren Bindung zu 50% Doppel-

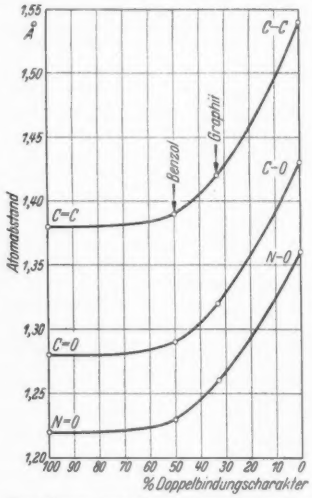
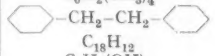
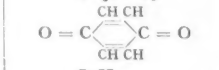
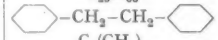
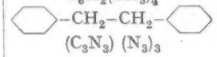


Fig. 2. Beziehung zwischen Atomabstand und prozentualem Doppelbindungscharakter für die Elementpaare C—C, C—O und N—O. (Nach PAULING u. Mitarbeitern.)

Tabelle 10. Atomabstände in organischen Substanzen.

Bindungsart	Abstand gemessen	Abstand ber. n. Tab. 9	Bindungsart und Bemerkungen	Substanz, an der die Messung ausgeführt wurde	
C—C	1,541	1,54	aliphatisch	Diamant	C
,,	1,44	1,54	,,	Oxalsäuredihydrat b)	$(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$
,,	1,48	1,54	zwischen den Ringen	p-Diphenylbenzol	$C_6H_4(C_6H_5)_2$
,,	1,48	1,54	,,	Diphenyl	$(C_6H_5)_2$
C—C (bzw. C—CH u. CH—CH)	1,42	1,46 a)	aromatisch	Graphit	C
,,	1,42	1,46	,,	Hexamethylbenzol	$C_6(CH_3)_6$
,,	1,42	1,46	,,	Diphenyl	$(C_6H_5)_2$
,,	1,41	1,46	,,	Anthrazen	$C_{14}H_{10}$
,,	1,41	1,46	,,	Naphthalin	$C_{10}H_8$
,,	1,41	1,46	,,	Tetramethylbenzol (Durol)	$C_6H_2(CH_3)_4$
,,	1,41	1,46	,,	Dibenzyl	
,,	1,41	1,46	,,	Chrysen	$C_{18}H_{12}$
,,	1,39	1,46	,,	Resorzin c)	$C_6H_4(OH)_2$
C—CH	≈ 1,50	1,54		p-Benzochinon	
CH=CH	≈ 1,32	1,38		p-Benzochinon	
CH_2—CH_2	1,534	1,54	aliphatisch	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+2}
,,	1,553	1,54	,,	Nonakosan	$C_{29}H_{60}$
,,	1,58	1,54	,,	Dibenzyl	
C—CH_3	1,48	1,54	aromatisch-aliphatisch	Hexamethylbenzol	$C_6(CH_3)_6$
,,	1,47	1,54	,,	Tetramethylbenzol (Durol)	$C_6H_2(CH_3)_4$
C—CH_2	1,47	1,54	,,	Dibenzyl	
C—N	1,38	1,47	im Ring	Cyanursäuretriazid	$(C_3N_3)\,(N_3)_3$
,,	≈ 1,38	1,47	außerhalb des Ringes	,,	,,
C=N	1,31	1,32	im Ring	,,	,,
C—NH_2	1,37	1,47		Harnstoff	$OC(NH_2)_2$
,,	1,35	1,47		Thioharnstoff	$SC(NH_2)_2$
CH_2—N	1,42	1,47		Hexamethylentetramin	$(CH_2)_6N_4$
C—N	1,34 ± 0,03	1,47 u. 1,32	evtl. Resonanz (34) zwischen den drei Bindungen	Phthalocyanin d)	$C_{32}N_8H_{18}$
C=N					
C—NH					
C=O	1,25	1,28		Harnstoff	$OC(NH_2)_2$
,,	≈ 1,14	1,28		p-Benzochinon	$C_6H_4O_2$
C=O C—OH	1,24 u. 1,30 mit je ± 0,03	1,28	evtl. Resonanz (34) zwischen beiden Bindungen	Oxalsäure-Dihydrat b)	$(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$
C—OH	1,36	1,43		Resorzin c)	$C_6H_4(OH)_2$
C=S	1,64	1,63		Thioharnstoff	$SC(NH_2)_2$
C—Cl	> 1,79	1,76		Hexachlorbenzol	C_6Cl_6
CH—Cl	1,81	1,76		β-Benzolhexachlorid	$C_6H_6Cl_6$
CH—Br	1,94	1,91		β-Benzolhexabromid	$C_6H_6Br_6$
N=N	1,26	1,26		Cyanursäuretriazid	$(C_3N_3)\,(N_3)_3$
N≡N	1,11	1,10	am Ende d. N_3-Ketten	,,	,,

Bemerkungen zur Tabelle 10: Die Werte wurden der Zusammenstellung von ROBERTSON (33) entnommen. Außerdem wurden noch einige neuere Daten von den mit b—d gekennzeichneten Stoffen angeführt. a) Der Wert wurde unter Voraussetzung von Additivität erhalten, indem 1,54 nicht mit dem Faktor 0,90, sondern 0,95 multipliziert wurde. Vgl. dazu aber die Bemerkungen über Resonanz und die zitierte Arbeit von PAULING u. Mitarbeitern (34). b) ROBERTSON und WOODWARD (38). Aus dem gegenüber dem theoretischen Abstand verkleinerten Abstand wird auf 23—30% Doppelbindungscharakter geschlossen, fußend auf den Überlegungen von PAULING u. Mitarbeitern (34). c) J. M. ROBERTSON, Proc. roy. Soc. Lond. **157**, 79 (1936). d) J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. (Lond.) **1936**, 1195.

bindungscharakter hat, nicht dem arithmetischen Mittel zwischen Einfach- und Doppelbindung entspricht, sondern wesentlich kleiner ist. In Fig. 2 sind einige Kurven für die Bindungen C-C, C-O, N-O gezeichnet worden, aus denen man nach PAULING geradezu bei genauer Kenntnis der Atomabstände feststellen kann, wieviel „Prozent Doppelbindungscharakter" einer Bindung entspricht.

Hydrogen- und Hydroxylbindung[1].

An dieser Stelle müssen noch kurz zwei andere Bindungsarten erwähnt werden, welche besonders von BERNAL und MEGAW (35) (s. dort auch

[1] Eine analoge „Imino-Bindung" mit dem Abstand N—N ≈ 2,96 wurde von FREVEL [Z. Kristallogr. **94**, 211 (1936)] diskutiert.

Tabelle 11. Effektive Radien fü

		Substanz, an der die Bestimmung gemacht wurde			Substanz, an der die Bestimmung gemacht wurde			Subs die gem
C	1,70[5] bis 1,85[12]	Graphit (S)	N	1,73[4]—1,79[10] 1,62[7]—1,75[13]	α-Stickstoff (M) ON_2 (M)	O	~1,8~[12] 1,54[7]—1,70[13] 1,40—1,42[8]	γ-Sau (Sb_2O_3
Si	—	—	P	1,84[5]—1,94[7]	schwarzer Phosphor (S)	S	1,88[9]—2,14[12] 1,83[10] 1,81[12]	S MoS Z
Ge	—	—	As d)	1,58[6]	Arsen (S)	Se	1,73[6] 1,90[12]	Se Z
Sn	—	—	Sb d)	1,69[6]	Antimon (S)	Te	1,87[6] ~1,95[12]	Te T

Bemerkungen zur Tabelle 11: Die Radien der Edelgase wurden erhalten
durch Halbierung der Atomabstände von Atomen, die nicht zum gleichen Mol
eine Molekülart vorliegt. M = endliches Molekül, K = Kettenmolekül, S = Sc
die betr. Koordinationszahl an, wobei die Nachbarn im gleichen Molekül mitge
folgendes: Die kürzesten 3 Abstände sind $\leqq 2 \cdot 1{,}77$, die kürzesten 12 Abständ
raturangaben zu den verwendeten Stoffen in den bisher erschienenen Struktu
genommen dem GRIMMschen Hydridverschiebungssatz folgende Atomgruppen.

a) VEGARD, Z. Physik **98**, 1 (1936). — KEESOM u. TACONIS, Physica **3**, 14

b) MOOY, Nature (Lond.) **127**, 707 (1931).

c) KEESOM u. TACONIS, Physica **3**, 237 (1936). Aus den in der genannten
stände berechnet als dort angegeben.

d) Diese Werte sind mit den anderen nicht direkt vergleichbar, weil in
Übersicht halber wurden sie aber mit angeführt.

e) Hier liegt nach BERNAL und Mitarbeitern „Hydroxylbindung" vor, vgl

en für VON DER WAALSsche Bindung.

Substanz, an der die Bestimmung gemacht wurde			Substanz, an der die Bestimmung gemacht wurde			Bestimmungstemp. abs. T.
γ-Sauerstoff[a] (M)	F	1,49[6]	SiF_4 (M)	Ne	1,60[12]	5°
CO_2 (M)						
Sb_2O_3, As_2O_3 (M)				*FH*	—	—
	OH	*1,80*[12]	*LiOH* (S)	OH_2[e]	*1,38*[4]	*273°*
		1,68[12]	*Ca(OH)₂* (S)	NH_3	*1,69*[6]*–1,96*[12]	*194°*
		1,61[12]	*Mg(OH)₂* (S)	CH_4[b]	*2,08*[12]	*20°*
SiS_2 (K)	Cl	1,26[2]–1,55[5]	Cl_2[c] (M)	Ar	1,91[12]	40°
MoS_2, WS_2 (S)		1,84[12]	$CdCl_2$, $CoCl_2$ (S)			
ZrS_2 (S)		1,91[12]	$CrCl_3$ (S)	*ClH*	*1,96*[12]	*103°*
		1,83[12]	$FeCl_3$ (S)	*SH₂*	*2,04*[12]	*~100°*
				PH₃	*~2,23*[12]	*138°*
				SiH₄	—	—
Selen (K)	Br	1,94[12]	$NiBr_2$ (S)	Kr	1,98[12]	20°
$ZrSe_2$ (S)		1,93[12]	$CrBr_3$ (S)		2,01[12]	80°
		2,03[12]	$TiBr_4$ (M)	*BrH*	*2,04*[12]	*120°*
				SeH₂	*2,13*[12]	*~100°*
				AsH₃	*~2,26*[12]	—
				GeH₄	—	—
Tellur (K)	J	1,77[3]–2,23[12]	Jod (M)	X	2,20[12]	88°
$TiTe_2$ (S)		2,15 –2,20[12]	{Si, Ge, Ti, Sn}J_4 (M)			
		1,96[4]–2,23[12]	CHJ_3 (M)	*JH*	*2,18*[12]	*100°*
		2,06[12]	HgJ_2 (S)	*TeH₂*	—	—
		2,11[12]	CdJ_2 (S)	*SbH₃*	—	—
		2,21[12]	BiJ_3 (S)	*SnH₄*	—	—

lten durch Halbierung der Atomabstände (flz.kub. Gitter), die anderen Radien
n Molekül gehören. Die in Klammern gesetzten Buchstaben geben an, was für
' = Schichtenmolekül. Die den Abständen beigeschriebenen kleinen Zahlen geben
mitgezählt wurden. Sind zwei Werte (z. B. beim Jod) angegeben, so bedeutet das
stände sind $\leqq 2 \cdot 2{,}23$. Sofern nichts Besonderes bemerkt wurde, findet man Lite-
rukturberichten I, II, III. — In Kursivschrift wurden in die Tabelle mit auf.
pen. Als „Radius" gilt hier der halbe Atomabstand der Nichtwasserstoffatome.
3, 141 (1936).

nnten Arbeit angegebenen Parameterwerten wurden vom Verfasser andere Ab-

il in diesen Halbmetallen schon eine gewisse metallische Bindung vorliegt. Der

r, vgl. dazu den diesbezüglichen Abschnitt.

weitere Literaturnachweise) und auch in einer Arbeit von ROBERTSON (36) diskutiert wurden. Hydrogenbindung liegt dann vor, wenn ein H^+-Kern mitten zwischen 2 Atomen liegt, z. B. OHO; oder vielleicht besser ausgedrückt, wenn der über einen großen Zeitraum gemittelte Ort des H mit der Mitte zwischen den durch das H gebundenen Atomen übereinstimmt. In diesem Falle haben die derart gebundenen O-Atome, welche nicht (37) zum gleichen Kation (bzw. gleichen Zentralatom eines Radikals oder Moleküls) gehören, einen Abstand von etwa 2,54 Å, also einen effektiven Radius von etwa 1,27 Å. Diese Bindung ist beim $NaHCO_3$ und KH_2PO_4 beobachtet worden. Auch wurde sie von ROBERTSON (38) beim Oxalsäuredihydrat beobachtet, bei welchem Stoff sowohl Hydrogen- wie Hydroxylbindung (s. folgenden Absatz) an verschiedenen Stellen des Kristalls vorliegt.

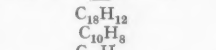
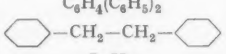
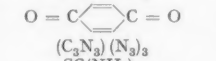
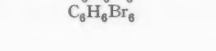
Eine sehr interessante Bindungsart ist die sog. Hydroxylbindung. Quantenmechanische Überlegungen sowie Diskussion bislang bekannter OH-Gruppen enthaltender Strukturen haben BERNAL und FOWLER (39) sowie BERNAL und MEGAW (35) zu der Anschauung geführt, daß eine OH-Gruppe je nach Stärke und Art der einwirkenden Kationen in verschiedener Weise polarisiert werden kann. Sie kann *erstens* zu einem Dipol polarisiert werden. Die Bindung zweier nicht zum gleichen Kation (bzw. Zentralatom) gehöriger OH-Gruppen wird dann also durch VAN DER WAALSsche oder Dipolkräfte besorgt. Die Abstände schwanken dann (je nach den speziellen Verhältnissen) von etwa 3,0 bis 3,6 Å, die effektiven Radien haben also eine Größe von 1,5 bis 1,8 Å. Die Polarisation kann *zweitens* zu einer tetraederähnlichen Ladungsverteilung führen derart, daß in 3 Ecken des Tetraeders negative Ladungen angehäuft erscheinen mit der jeweiligen Wirkung von etwa $-\frac{1}{2}e$. In der 4. Ecke (in deren Nähe sich der H-Kern befindet) ist positive Ladung mit der Wirkung von etwa $+\frac{1}{2}e$ angereichert.

Die Hydroxylbindung besteht nun darin, daß sich jedes Hydroxylion mit seiner positiven Ecke einer negativen Ecke des benachbarten Hydroxylions nähert. In Richtung der beiden übrigen negativen Ecken sind die OH-Gruppen dann an die Kationen bzw. C-Atome organischer Moleküle gebunden, wobei zu erwähnen ist, daß nicht beide Richtungen abgebunden zu sein brauchen. Z. B. hat die schöne Untersuchung von ROBERTSON (36) über das Resorzin folgendes ergeben: Von jeder OH-Gruppe strahlen, gegenseitig mit recht genauen Tetraederwinkeln, 3 Bindungsrichtungen aus; zwei davon führen im Abstand von 1,35 zu OH-Gruppen von Nachbarmolekülen, die dritte im Abstand von 1,36 zum C-Atom des Ringes. In der vierten Tetraederrichtung ist dann eine Anhäufung negativer Ladung zu erwarten. Der von ROBERTSON gefundene Abstand OH—OH entspricht recht genau dem von BERNAL und MEGAW (35) auch an anorganischen Stoffen gefundenen. Der effektive Radius der OH-Gruppe bei Hydroxylbindung beträgt etwa 1,35 Å.

Van der Waalssche Bindung.

Besteht ein Kristall aus an sich bereits valenzchemisch abgesättigten Molekülen, so werden die zwischen den Molekülen herrschenden Bindungskräfte gewöhnlich als VAN DER WAALSsche bezeichnet. Die Abstände, bis zu welchen sich die Moleküle nähern können, scheinen jedoch derart wechselnden Einflüssen unterworfen zu sein, daß das bislang vorliegende Material nicht ausreicht, quantitativ weitgehende Aussagen machen zu können. Qualitativ läßt sich sagen, daß die effek-

Tabelle 12. Zwischenmolekulare Atomabstände in organischen Substanzen.

Bindungsart	Abstand gemessen	Abstand der entsprechenden Edelgase	Benutzte Substanz	
C...C	3,41	3,20	Graphit	C
C...CH	3,45	3,20	p-Benzochinon	
CH...CH	3,4	3,20	Chrysen	$C_{18}H_{12}$
,,	3,6	3,20	Naphthalin	$C_{10}H_8$
,,	3,7	3,20	Anthrazen	$C_{14}H_{10}$
,,	3,9	3,20	p-Diphenylbenzol	$C_6H_4(C_6H_5)_2$
,,	3,7	3,20	Dibenzyl	
$CH...CH_2$	4,1	3,20	,,	
,,	3,6—3,9	3,20	Nonakosan	$C_{29}H_{60}$
$CH_3...CH_3$	3,9	3,20	Tetramethylbenzol (Durol)	$C_6H_2(CH_3)_4$
C...O	3,36	3,20	p-Benzochinon	
N...N	3,12	3,20	Cyanursäuretriazid	$(C_3N_3)(N_3)_3$
$NH_2...NH_2$	3,8	3,20	Thioharnstoff	$SC(NH_2)_2$
$NH_2...O$	3,2	3,20	Harnstoff	$OC(NH_2)_2$
O...O	3,62	3,20	p-Benzochinon	
$NH_2...S$	3,4	3,51	Thioharnstoff	$SC(NH_2)_2$
Cl...Cl	3,59	3,82	β-Benzolhexachlorid	$C_6H_6Cl_6$
Br...Br	3,74	4,00	β-Benzolhexabromid	$C_6H_6Br_6$

tiven Radien etwa denen der jeweils nächstfolgenden Edelgase entsprechen. Um einen Überblick über die Streuung zu geben, wurden in Tabelle 11 einige Werte zusammengestellt. Es wurden für die Werte der Tabelle 11 nur solche Strukturbestimmungen verwandt, die entweder ohne Zusatzhypothesen über Atomabstände innerhalb der Moleküle hatten durchgeführt werden können oder deren Zusatzhypothesen nur von relativ geringem Einfluß auf die mitgeteilten Abstände zu sein scheinen. Es sei dazu gesagt, daß leider nur wenige Strukturbestimmungen für derartige Zwecke zur Verfügung stehen. In Kursivschrift wurden in die Tabelle Werte mit aufgenommen, welche für Atomgruppen gelten, die man durch den GRIMMschen Hydridverschiebungssatz erhält. Hier sieht man, daß im allgemeinen mit steigendem H-Gehalt der Radius wächst. Um einen Überblick über die zwischenmolekularen Abstände in organischen Kristallen zu geben, zeigt Tabelle 12 einige Werte, die ebenfalls der bereits zitierten Zusammenstellung von ROBERTSON (33) entnommen worden sind.

Metallische Bindung.

A. Im „Elementzustand". Die erste systematische Ermittelung und Zusammenstellung der Atomradien möglichst vieler Elemente im metallischen Zustand verdanken wir V. M. GOLDSCHMIDT (40). Er erkannte, daß man nur dann vergleichbare Radien erhält, wenn man sie aus vergleichbaren Strukturen ermittelt. Als vergleichbare Strukturtypen wählte er die dichtesten Kugelpackungen, sowohl die kubische wie hexagonale, bei der die KZ. jeweils 12 beträgt. Leider gibt es nun viele Elemente, welche in keinem dieser beiden Typen kristallisieren. In diesem Falle benutzt GOLDSCHMIDT unter Voraussetzung von Additivität der Radien die Daten von Mischkristallen solcher Elemente, wie sie zum Teil bereits durch Untersuchungen von WESTGREN und seinen Mitarbeitern vorlagen, zum Teil aber erst von ihm selbst auf Grund der von HUME-ROTHERY gefundenen Beziehung zwischen Valenzelektronenkonzentration und Kristallstruktur aufgefunden und dargestellt werden mußten. Wie bei den Ionengittern, so ist auch bei den Metallen ein Einfluß der KZ. auf den Atomabstand und somit den Radius bemerkbar, wie man z. B. direkt beim Übergang des kubisch flächenzentrierten Gitters mit der KZ. 12 zum raumzentrierten mit der KZ. 8 erkennen kann. Als Beispiel sei die polymorphe Umwandlung des Eisens genannt. Einem derartigen Übergang entspricht eine Verminderung des Abstandes um etwa 3%. (Entsprechend beim Übergang $12 \rightarrow 6$ etwa 4%, $12 \rightarrow 4$ etwa 12%.) Diese Beziehung gestattet es nun in einigen Fällen, in welchen der Radius nur für die KZ. 8 bekannt ist, ihn durch Multiplikation mit 1,03 auf den Wert für die KZ. 12 umzurechnen. In Fig. 3 wurde versucht, den von GOLDSCHMIDT gegebenen Werten (Punkte in der Figur) eine Kurve anzupassen, welche es gestattet, für alle KZ. einen geeigneten Korrektionswert abzulesen. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die Atomradien. Die Tabelle wurde gegenüber den bislang von GOLDSCHMIDT gegebenen in mancher Hinsicht ergänzt. Einerseits konnten einige neue Bestimmungen aufgenommen werden. Andererseits schien das Material ausreichend genug, auch für solche Elemente Radien zu interpolieren, die weder als Element noch als Mischkristall mit der KZ. 12 erhalten werden können. Es scheint aber zweckmäßig, auch für solche Elemente die ungefähren Radien zu kennen, da auch bei der Kristallchemie metallischer Verbindungen Radienquotienten und Raumerfüllung eine große Rolle zu spielen scheinen, so daß es oft für die Frage, ob eine bestimmte metallische Verbindung erwartet werden kann oder nicht, nützlich ist, das ungefähre Größenverhältnis der Komponenten zu kennen. Damit

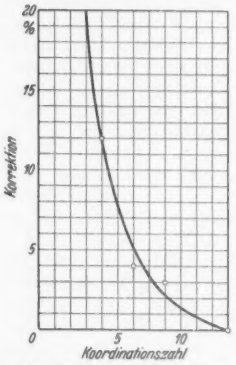


Fig. 3. Korrektionswerte für die Atomradien für verschiedene Koordinationszahlen (vgl. den Text).

der Benutzer der Tabelle sich leicht ein Urteil bilden kann, welchen Wert er der betreffenden Radienbestimmung beilegen darf, wurde bei allen Elementen angegeben, auf welche Weise ihre Radien erhalten wurden.

B. Im Verbindungszustand. In vielen Fällen lassen sich nun aus diesen Radien additiv die Abstände ermitteln, welche die Atome metallischer Verbindungen voneinander haben. Es treten jedoch auch des öfteren starke Abweichungen auf, und zwar meist in dem Sinne, daß die Abstände kleiner sind, als man sie additiv errechnet. Einerseits treten solche Abweichungen, worauf besonders von WESTGREN (41) aufmerksam gemacht wurde, dann auf, wenn an der betreffenden Verbindung Elemente der Übergangsreihen mit unaufgefüllten inneren Schalen beteiligt sind. Andererseits beobachtet man starke Kontraktionen, wenn an der Verbindungsbildung außer relativ edlen sehr unedle Elemente teilnehmen. Hierauf wurde insbesondere von ZINTL (42) und Mitarbeitern hingewiesen. Die vom raumchemischen Standpunkte aus analoge Erscheinung wurde von BILTZ und

Tabelle 13. Radien für metallische Bindung im „Elementzustand".

1 H 0,78 a																	2 He siehe Tab. 11
3 Li 1,57 b											4 Be 1,13	5 B 0,95 c, d	6 C 0,86 e	7 N 0,8 f	8 O — siehe Tab. 11	9 F — siehe Tab. 11	10 Ne — siehe Tab. 11
11 Na 1,92 b											12 Mg 1,60	13 Al 1,43	14 Si 1,34 g	15 P 1,3 f	16 S — siehe Tab. 11	17 Cl — siehe Tab. 11	18 Ar — siehe Tab. 11
19 K 2,36 b	20 Ca 1,97	21 Sc 1,65 c	22 Ti 1,45	23 V 1,36 b	24 Cr 1,28 b	25 Mn 1,31 h	26 Fe 1,27	27 Co 1,26	28 Ni 1,24	29 Cu 1,28	30 Zn 1,37 i	31 Ga 1,39 k	32 Ge 1,39 l	33 As 1,48 m	34 Se 1,6 f	35 Br — siehe Tab. 11	36 Kr — siehe Tab. 11
37 Rb 2,53 b	38 Sr 2,16	39 Y 1,81	40 Zr 1,60	41 Nb 1,47 b	42 Mo 1,40 b	43 Ma 1,34 c	44 Ru 1,32	45 Rh 1,34	46 Pd 1,37	47 Ag 1,44	48 Cd 1,52 n	49 In 1,57 o	50 Sn 1,58 p	51 Sb 1,61 q	52 Te 1,7 f	53 J — siehe Tab. 11	54 X — siehe Tab. 11
55 Cs 2,74 b	56 Ba 2,25 b	57 bis 71 s. unten	72 Hf 1,59	73 Ta 1,46 b	74 W 1,41 b	75 Re 1,37	76 Os 1,34	77 Ir 1,35	78 Pt 1,38	79 Au 1,44	80 Hg 1,55 r	81 Tl 1,71	82 Pb 1,75	83 Bi 1,82 s	84 Po	85	86 Em
87	88 Ra	89 Ac	90 Th 1,80	91 Pa	92 U 1,53? b, t												

57 La 1,86	58 Ce 1,82	59 Pr 1,82	60 Nd 1,82	61 1,8 oder 2,0 c	62 Sa 1,8 oder 2,0 c	63 Eu 2,04 b, u	64 Gd 1,79 u	65 Tb 1,77 u	66 Dy 1,77 u	67 Ho 1,75 oder 1,95 c	68 Er 1,75 u	69 Tu 1,74 u	70 Yb 1,93 u	71 Cp 1,74 u

Bemerkungen zur Tabelle 13: Die Radien gelten für die KZ. 12. Um hieraus den für andere KZ. wirksamen Radius zu erhalten, benutze man Fig. 3. — Sofern nichts angemerkt, wurde der Radius aus den Elementstrukturen mit der KZ. 12 errechnet. Wurde er auf andere Weise erhalten, so orientieren darüber die folgenden Anmerkungen. Die betreffenden Literaturzitate findet man, wenn nichts Besonderes angemerkt wurde, in den bislang erschienenen Strukturberichten.

a) Korrigiert von KZ. 8 auf 12. Der Radius für die KZ. 8 wurde von WIGNER, J. physic. Chem. **3**, 764 (1935) für sehr hohe Drucke berechnet. b) Korrigiert von KZ. 8 auf 12. c) Interpoliert aus den Radien der Nachbarn. d) Aus den Strukturen der Verbindungen XB_6 würde sich durch Korrektion von der KZ. 5 auf 12 der Wert 0,94 ergeben. e) Korrigiert von KZ. 4 auf 12. f) Extrapoliert. g) Gemittelt aus zwei Werten, die erhalten wurden durch Korrektion von der KZ. 4 auf 12 und aus der Verbindung $Si_{14,5}Cu_{85,5}$. Diese beiden Werte sind 1,31 und 1,37. h) Mittelwert aus den Abständen des γ-Mn (schwach tetragonal deformiertes kub. flächenzentriertes Gitter). i) Von GOLDSCHMIDT aus den ε-Phasen der Systeme Zn—Cu, Zn—Ag, Zn—Au hergeleitet. k) Berechnet aus der Parameteränderung des Cu und Ag bei Lösung von Ga. [WEIBKE u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (34), 293 und **226** (36), 201)]. Der gleiche Wert ergibt sich auch durch Mittelung der Abstände der nächsten Nachbarn in der Elementstruktur (Ga hat die KZ. 7) nach Korrektion auf die KZ. 12. l) Von GOLDSCHMIDT aus Cu_3Ge ermittelt. m) Aus Untersuchungen von BRODERICK u. EHRET, J. physic. Chem. **35**, 3322 (1931), über das System Ag-As ermittelt, speziell aus der Legierung (hex. K.P.) $Ag_{88}As_{12}$. n) Von GOLDSCHMIDT aus $AgCd_4$ ermittelt. o) Von GOLDSCHMIDT aus Ag_3In ermittelt. p) Von GOLDSCHMIDT aus den Systemen Ag-Sn und Cu-Sn ermittelt. q) Von GOLDSCHMIDT aus Ag_3Sb ermittelt. r) Von GOLDSCHMIDT aus AgHg ermittelt. s) Von GOLDSCHMIDT aus $Tl_{92}Bi_8$ ermittelt. t) Es wurde der Bestimmung die Arbeit von Mc. LENNAN zugrunde gelegt. u) Nach Messungen von KLEMM u. Mitarbeitern, Z. anorg. u. allg. Chem. **231**, 153 (1937).

WEIBKE (43) beobachtet. Durch die vorstehenden Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Kontraktion, wenn sie eintritt, vorwiegend auf Kosten des Radius bzw. des Volumens der unedlen Elemente eintritt. Leider war es noch nicht möglich, in ähnlich experimentell systematischer Weise, wie es GOLDSCHMIDT und seine Mitarbeiter für die Ionenkristalle durchführen konnten, Radien zu ermitteln, welche allgemein für metallische Verbindungen gelten. Das liegt einerseits daran, daß die Bindungsart in metallischen Kristallen sehr verschieden sein kann — was sich natürlich auch auf die beobachteten Abstände stark auswirkt —, so daß die in verschiedenen Kristallen beobachteten Abstände zwischen verschiedenen Atomsorten nur mit großer Vorsicht zu einer „Radien"-Ermittelung herangezogen werden dürfen. Andererseits gibt es, abgesehen vom β-Messingtyp (CsCl-Typ) — dessen Atomabstände sich noch größtenteils additiv unter Berücksichtigung der Korrektion für die KZ. 8 aus den Werten der Tabelle 13 berechnen lassen, — keinen Strukturtyp typischer metallischer Verbindungen, der so einfach und der Rechnung leicht zugänglich wäre und als Typ

für ähnlich viele Substanzen in Frage käme wie der NaCl-Typ. Indessen ist bei einem geometrisch relativ einfach gebauten Strukturtyp, dem $MgCu_2$-Typ und den mit diesem homöotekten Typen des $MgZn_2$ und $MgNi_2$ eine relativ voraussetzungslose Möglichkeit gegeben, für eine allerdings noch kleine Anzahl von Atomsorten „Radien" zu ermitteln, welche bei gewissen Verbindungen wirksam sind und als vergleichbar angesehen werden dürften (44). Die eben genannten Typen haben nämlich die geometrisch bemerkenswerte Eigenschaft, daß die Atome gleicher Art näher benachbart sind als die verschiedener Art, daß es also möglich ist, direkt durch Halbierung der Atomabstände die wirksamen Radien zu ermitteln. (Auf eine gewisse Vorsicht, die dabei noch zu beobachten ist, sei jedoch an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, ebenso sei darauf verzichtet, die Überlegungen anzuführen, die angestellt wurden, eine „wirksame Koordinationszahl" zu ermitteln. Es ist nämlich bei metallischen Verbindungen leider oft schwierig, eindeutig eine KZ. anzugeben, da, im Gegensatz zu Ionenkristallen, die nächste Umgebung oft nicht nur von fremden, sondern auch — und zwar manchmal sehr maßgeblich — von Atomen der gleichen Sorte gebildet wird.) Tabelle 14 zeigt solche Radien mit der gegenüber

Tabelle 14. Radien für metallische Bindung im „$MgCu_2$-Zustand".

	Radius	lin. Kontraktion in % gegenüber dem Wert der Tab. 13
K	*2,09*	*11,8*
Cu	1,20	1,6
Ag	1,40	2,5
Au	*1,42*	*1,4*
Be	1,06	6,7
Mg	1,50	6,0
Zn	1,32	4,4
Al	1,35	6,0
Pb	*1,75*	*0,0*
Bi	*1,71*	*6,4*
W	1,37	3 2
Fe	1,20	5,5
Ni	1,21	3,3

den Atomradien beobachteten linearen Kontraktion. Die kursiv gesetzten Werte sollen andeuten, daß aus geometrischen Gründen keine Entscheidung getroffen werden konnte, ob nicht ein ungünstiges Radienverhältnis der die Verbindung bildenden Komponenten einer an sich wesentlich stärker möglichen Kontraktion hindernd im Wege stand. Es wäre also durchaus möglich, daß die kursiv gesetzten Ziffern für die Radien noch wesentlich unterschritten, für die Kontraktionen überschritten werden könnten.

Qualitativ kann den Werten der Tabelle 14 entnommen werden, daß die Kontraktion in groben Zügen mit der Differenz Atomradius—Ionenradius gleichsinnig verläuft. Eine analoge Beobachtung wurde auch von BILTZ und WEIBKE (43) für die Volumenkontraktion gemacht. Weiterhin erkennt man auch hier, daß relativ starke Kontraktionen bei Elementen mit unaufgefüllten inneren Schalen vorliegen.

Schließlich seien noch zum Schluß die Untersuchungen von G. HÄGG (45) über die Metalloide B, C, N und H enthaltenden Legierungen erwähnt, aus welchen er auf die in solchen Phasen wirksamen Radien (0,97, 0,77, 0,71 und 0,46) dieser Metalloide schließen konnte.

Literatur:

1. W. FRIEDRICH, P. KNIPPING, M. LAUE, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Münchener Ber. **1912**, 303, s. auch 363 — Ann. Physik **41**, 971 (1913). — 2. W. H. u. W. L. BRAGG, The reflection of X-Rays by Crystals. Proc. roy. Soc. Lond. (A) **88**, 428 (1913). — 3. P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuum. S. 414. Leipzig 1919. — 4. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935. — 5. P. P. EWALD, Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. Physik. Z. **14**, 465 (1913). — 6. S. dazu P. P. EWALD, Historisches und Systematisches zum Gebrauch des „reziproken Gitters" in der Kristallstrukturlehre. Z. Kristallogr. **93**, 396 (1936). — 7. M. RENNINGER, „Umweganregung" eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. Z. Physik **106**, 141 (1937). — 8. W. G. BURGERS mit J. J. A. PLOOS VAN AMSTEL, An Apparatus for „Optical" Demonstration of Some Geometrical Features of Electron Diffraction Photographs. Z. Kristallogr. **95**, 54 (1936). — 9. M. v. LAUE, Die Erkennung submikroskopischer Kristallflächen durch Elektronenbeugung. (Nach Versuchen W. COCHRANES und L. BRÜCKS.) Ann. Physik **29**, 211 (1937); s. dort auch Literaturhinweise auf weitere diesbezügliche Arbeiten M. v. LAUES. — 10. P. P. EWALD, Das „reziproke Gitter" in der Strukturtheorie. Z. Kristallogr. **56**, 129 (1921). — 11. W. H. BRAGG, Bakerian Lecture. März 1915. Phil. Trans. roy. Soc. **215**, 253 (1915). — 12. W. L. BRAGG u. J. WEST, A Technique for the X-ray Examination of Crystal Structures with many Parameters. Z. Kristallogr. **69**, 118 (1928). — 13. W. L. BRAGG, The Determination of Parameters in Crystal Structures by Means of Fourier Series. Proc. roy. Soc. Lond. **123**, 537 (1929) — An optical method of representing the results of X-ray analysis. Z. Kristallogr. **70**, 475 (1929). — 14. J. WEST, A quantitative X-ray Analysis of the Structure of Potassium Dihydrogen Phosphate(KH_2PO_4) Z. Kristallogr. **74**, 306 (1930). — 15. A. L. PATTERSON, Methods in Crystal Analysis. I. Fourier Series and the Interpretation of X-ray Data. II. The Enhancement Principle and the Fourier Series of Certain Types of Functions. Z. Kristallogr. **76**, 177 u. 187 (1931) — A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals and Tabulated Data for the 17 Plane Groups. Z. Kristallogr. **90**, 517 u. 543 (1935). — 16. S. z. B. J. M. ROBERTSON, X-ray Analysis of the Structure of Dibenzyl. Proc. roy. Soc. Lond. (A) **150**, 348 (1935). — 17. P. P. EWALD, Die Erforschung des Aufbaues der Materie mit Röntgenstrahlen. Im Handb. d. Physik **23**, 207/476. Berlin 1933. Hier speziell S. 285. — 18. M. RENNINGER, Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz. Z. Kristallogr. **89**, 344

(1934); s. dort auch weitere Literaturangaben, insbesondere der vorgenannten Autoren. — 19. Chr. Finbak u. O. Hassel, Eigenstrahlungsinterferenzen von Kristallen in Dreh- und Pulverdiagrammen. Avhandl. Norsk. Vid. Ak. Oslo I. Mat.-nat. Kl. **1937**, Nr 2. — 20. P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. IV. Aufstellung einer allgemeinen Dispersionsbedingung, insbesondere für Röntgenfelder. Z. Kristallogr. **97**, 1 (1937). — 21. M. v. Laue, Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form. Erg. exakt. Naturwiss. **1931**, 133/158. — 22. M. v. Laue, Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. 5 Vorträge. Berlin 1935 — Die Fluoreszenzröntgenstrahlung von Einkristallen (mit einem Anhang über Elektronenbeugung). Ann. Physik **23**, 705 (1935). — 23. M. Kohler, Dynamische Theorie der Kristallröntgeninterferenzen auf wellenmechanischer Grundlage. Berl. Ber. **1935**, 334. — 24. W. Kossel, V. Loeck, H. Voges, Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen Röntgenstrahlung. Z. Physik **94**, 139 (1935) — W. K. u. H. Voges, Röntgeninterferenzen an der Einkristallantikathode. Ann. Physik **23**, 677 (1935) — Vgl. dazu auch die später erschienenen Arbeiten von G. Borrmann, Über die Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung durch Röntgenstrahlen. Ann. Physik **27**, 669 (1936) — H. Voges, Über die Feinstruktur der Emission der Kupfer-Einkristall-Antikathode. Ann. Physik **27**, 694 (1936). — 25. M. v. Laue, Helligkeitswechsel längs Kossel-Linien. Ann. Physik **28**, 528 (1937). — 26. W. L. Bragg, The Arrangement of Atoms in Crystals. Philosophic. Mag. **40**, 169 (1920). — 27. V. M. Goldschmidt nach Untersuchungen gemeinsam mit T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen, Geochem. Verteilungsges. d. Elemente. VII. Die Gesetze der Krystallochemie. Skrift Norsk. Vid. Ak. Oslo. Mat.-Nat. Kl. **1926**, Nr 2 — Die Werte der hier gegebenen Tabelle 1 wurden dem Artikel Kristallchemie aus dem Handb. d. Naturwiss. II. Aufl. 5. Bd. Jena 1934, entnommen. — 28. L. Pauling, The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals. J. amer. chem. Soc. **49**, 765 (1927). — 29. W. H. Zachariasen, A Set of empirical Radii for Ions with Inert Gas Configuration. Z. Kristallogr. **80**, 137 (1931). — 30. M. L. Huggins, Atomic Radii. Physic. Rev. **28**, 1086 (1926). — 31. L. Pauling, M. L. Huggins, Covalent Radii of Atoms and Interatomic Distances in Crystals containing Electron-Pair Bonds. Z. Kristallogr. **87**, 205 (1934). — 32. W. Klemm, Magnetochemie. Leipzig 1936. — 33. J. M. Robertson, Metrical Representation of Some organic structures by quantitative X-ray analysis. Chem. Rev. **16**, 417 (1935). — 34. L. Pauling, L. O. Brockway, D. Y. Beach, The Dependence of Interatomic Distances on Single Bond-Double Bond Resonance. J. amer. chem. Soc. **57**, 2705 (1935). — 35. J. D. Bernal, H. D. Megaw, The Function of Hydrogen in Intermolecular Forces. Proc. roy. Soc. Lond. **151**, 384 (1935) — M. L. Huggins, Hydrogen Bridges in Ice and liquid Water. J. physic. Chem. **40**, 723 (1936) — J. Sherman, The nature of the Hydrogen bond. II. The rôle of resonance. J. physic. Chem. **41**, 117 (1937). — 36. J. M. Robertson, The Str. of Resorcinol. Proc. roy. Soc. Lond. **157**, 79 (1936). — 37. O-Atome, die zum gleichen Kation gehören, können bekanntlich wesentlich kleineren Abstand und Radius haben, wie ja schon aus Tabelle 5 hervorgeht. — 38. J. M. Robertson u. Woodward, The Str. of the Carboxyl Group. A Quantitative Investigation of Oxalic Acid Dihydrate by Fourier Synthesis from the X-ray data. J. chem. Soc. (Lond.) **1936**, 1817. — 39. J. D. Bernal u. R. H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solutions with particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. J. Chem. Physics **1**, 515 (1933). — 40. V. M. Goldschmidt, Über Atomabstände in Metallen. Z. physik. Chem. **133**, 397 (1928). — 41. S. z. B. A. Westgren u. A. Almin, Über die Raumerfüllung der Atome in den Legierungen. Z. physik. Chem. **5**, 14 (1929). — 42. S. z. B. E. Zintl u. S. Neumayr, Über den Gitterbau von NaIn und die Deformation der Atome in Legierungen. Z. physik. Chem. **20**, 272 (1933). — 43. W. Biltz u. F. Weibke, Der besondere Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet. Z. anorg. u. allg. Chem. **223**, 321 (1935). — 44. F. Laves, Vergleich von Volumen- und Abstandskontraktionen in metallischen Verbindungen. Metallwirtsch. **15**, 631 (1936). — 45. G. Hägg, Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. Z. physik. Chem. **12**, 33 (1931).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Zur Frage der physikalischen Weltkonstanten.

In einer in dieser Zeitschrift kürzlich veröffentlichten Abhandlung über die physikalischen Weltkonstanten hat P. Jordan[1] es mit Recht als eine Hauptaufgabe der physikalischen Kosmologie bezeichnet, eine Begründung für die Beziehung zu finden:

$$\frac{M}{m_P} = \left(\frac{R}{\Lambda}\right)^2. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet M die Gesamtmasse des Weltalls, m_P die Masse des Protons, R den Weltradius und Λ eine Elementarlänge.

Wir wollen im folgenden als Weltwirkung das Produkt aus dem Weltalter und der Eigenenergie der Welt bezeichnen, also das Produkt $M c^2 A \tau$, wobei τ ($= \Lambda/c$) das Λ entsprechende Zeitelement ist, A also wie bei Jordan eine reine Zahl bedeutet. Natürlich gilt wie bei Jordan

$$A = \frac{R}{\Lambda}. \tag{2}$$

Die Gl. 1 scheint sich nun, woferne wir unter Λ die Compton-Wellenlänge des Protons verstehen, also

$$\Lambda = \frac{\hbar}{m_P c} \tag{3}$$

setzen, aus der folgenden fundamentalen Hypothese zu ergeben: Die spezifische Weltwirkung als die durch die Gesamtzahl der Volumelemente dividierte Weltwirkung ist dem elementaren Wirkungsquantum gleich. Da die Zahl der Volumelemente (zumindest größenordnungsmäßig) gleich A^3 ist, müßte also

$$M c^2 A \tau = A^3 \hbar \tag{4}$$

sein, oder

$$M c^2 \frac{\Lambda}{c} = A^2 \hbar. \tag{5}$$

Setzen wir links für Λ den Wert aus Gl. 3 ein, und für A den Wert aus Gl. 2, so erhalten wir in der Tat die abzuleitende Beziehung (1).

Im Anschluß an die Jordansche Abhandlung ist es vielleicht auch bemerkenswert, daß der empirische Wert des Massenverhältnisses von Proton und Elektron, also die Konstante m_P/m als eine Vereinigung der folgenden zwei Annahmen gedeutet werden kann:

1. Es ist R^2 gleich $Z a^2$, wobei Z die Gesamtzahl der Elektronen ist und a der Radius einer kugelförmigen Oberflächenladung, deren elektrostatische Energie der Eigenenergie eines Elektrons gleich ist[1] [also $a = e^2/(2 m c^2)$].

2. Die Zahl der in irgendeiner Zeit produzierten Protonen oder Elektronen verhält sich stets zu der Gesamtzahl der in derselben Zeit erzeugten schweren Teilchen (Protonen plus Neutronen) wie 120 : 136 (in Anlehnung an Eddington, der die von ihm allerdings als konstant angenommene Zahl aller

[1] P. Jordan, Naturwiss. **25**, 513 (1937).

[1] Vgl. A. Haas, Anz. Akad. Wiss. Wien **69**, 91 (1932).

Teilchen mittels wellenmechanischer Spekulationen zu $136 \times 2^{120} \times 2^{136}$ ermittelte).

Aus den beiden Annahmen folgt in Verbindung mit Gl. 1:

$$Z a^2 = \frac{M}{m_p} \Lambda^2 \tag{6}$$

oder

$$\frac{a}{\Lambda} = \sqrt{\frac{136}{120}} = \sqrt{\frac{17}{15}}. \tag{7}$$

Setzen wir $e^2/(2mc^2)$ für a ein und den Wert aus Gl. 3 für Λ, so finden wir[1]

$$\frac{m_p}{m} = \frac{2h}{e^2} \sqrt{\frac{17}{15}} = 4\pi\alpha \sqrt{\frac{17}{15}}, \tag{8}$$

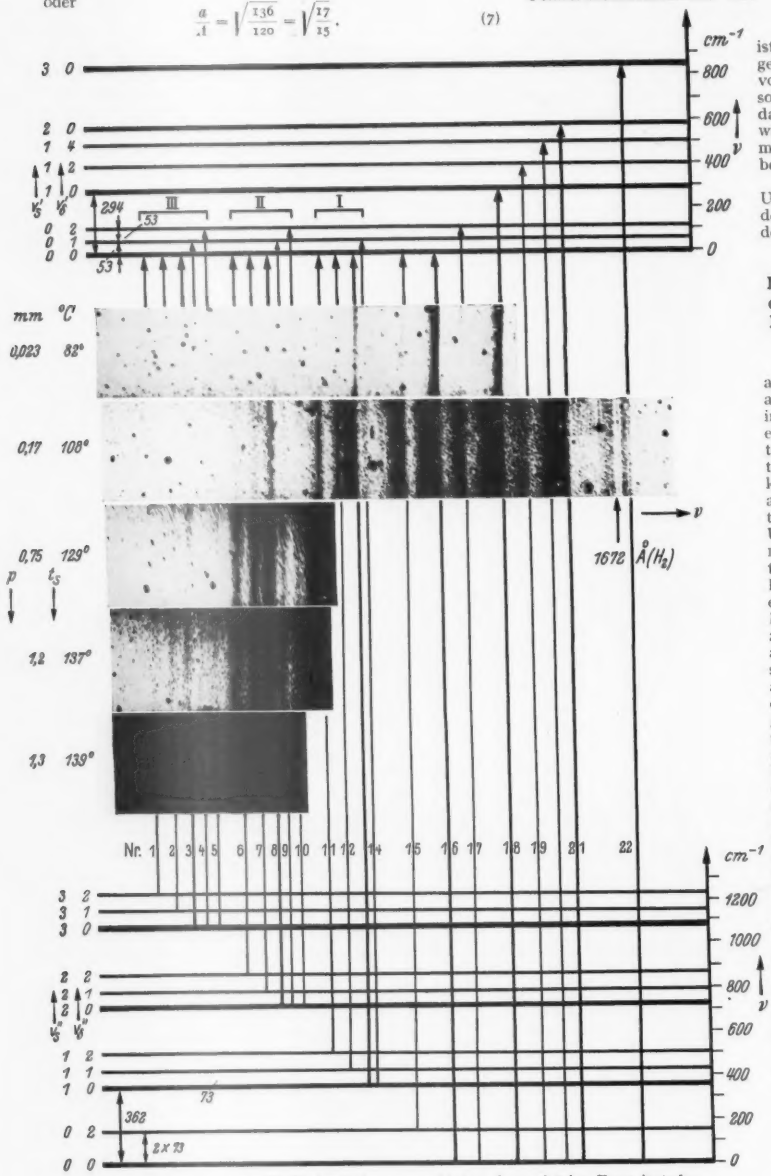
wobei α der reziproke Wert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten, also

$$\alpha = \frac{he}{2\pi e^2} \tag{9}$$

ist. Setzen wir den derzeit[2] genauesten empirischen Wert von α, nämlich 137,044 ein, so ergibt die Beziehung (8) für das Massenverhältnis 1833,4, während der genaueste experimentell ermittelte Wert[3] 1835 beträgt.

Notre Dame (Indiana, USA.), Physikalisches Institut der Notre-Dame-Universität, den 26. September 1937.

Arthur Haas.



Bandensystem von $HgCl_2$ im Schumanngebiet und zugehörige Energiestufen.
v'_s, v''_s Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.
v'_δ, v''_δ Quantenzahlen der Deformationsschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.
ν Wellenzahl. p, t_s Druck, Temperatur der Substanz.

Elektronenbandenspektren der linearen, dreiatomigen Moleküle $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2.

Bei den einfachsten mehratomigen Molekülen, den linearen dreiatomigen, kann man in günstigen Fällen auch einen einfachen Aufbau der Elektronenbandenspektren erwarten. Trotzdem scheint noch keine vollständige Strukturanalyse eines solchen Spektrums bekannt zu sein. Die Untersuchung der von K. Wieland[4] beobachteten Absorptionsspektren von $HgCl_2$-, $HgBr_2$- und HgJ_2-Dampf mit erhöhter Dispersion hat obige Erwartung bestätigt und damit zu ausführlichen Schwingungsanalysen geführt. Die nebenstehende Figur zeigt Spektralaufnahmen des Moleküls $HgCl_2$, erhalten mit einem Vakuumgitterspektrographen (Dispersion 8,32 ÅE/mm), sowie das zugehörige Termschema. Dabei sind unwesentliche Mehrdeutigkeiten weggelassen. Man erkennt, daß die intensivsten Banden, bei denen lediglich die symmetrische Schwingung angeregt ist, ein Bandensystem wie bei einem zweiatomigen Molekül mit Bande Nr. 16 als Nullbande ergeben. Auf beiden Seiten dieser starken Banden treten schwächere auf, bei denen auch die Deformationsschwingungen angeregt sind. Die antisymmetrische Schwingung wird nirgends festgestellt. Dieses einfache Verhalten entspricht ganz den Forderungen, die Herzberg

[1] Vgl. auch A. Haas, Physic. Rev. **49**, 636 (1936).
[2] R. T. Birge, Physic. Rev. **52**, 241 (1937).
[3] C. D. Shane u. F. H. Spedding, Physic. Rev. **47**, 33 (1935).
[4] K. Wieland, Z. Physik **76**, 801; **77**, 157 (1932).

und TELLER[1] für einen erlaubten Elektronensprung angeben, falls die Symmetrie der Gleichgewichtslage des Moleküls beim Übergang in den angeregten Zustand ungeändert bleibt. Charakteristisch ist dabei, daß aus dem tiefsten Zustande (oo) die Quantenzahl der Deformationsschwingung v_δ nur um gerade Zahlenwerte springt. $0 \to 2$, $0 \to 4$ ist erlaubt, $0 \to 1$, $0 \to 3$ dagegen verboten, was dem experimentellen Befunde entspricht. Es folgt daraus, daß das Molekül, das im Grundzustande nach BRAUNE und Mitarbeitern[2] linear ist, auch im angeregten Zustande linear sein muß. Analoge Spektren ergeben $HgBr_2$ und HgJ_2. Da alle 3 Bandensysteme in Emission nicht auftreten und in Absorption diffus sind, besonders dasjenige von HgJ_2, dürfte der angeregte Zustand prädissoziieren. Alle Kanten lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 9\,cm^{-1}$ in Kantenformeln einordnen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Für den Grundzustand stimmen sie überein mit dem Ramaneffekte[2] und mit einer Berechnung, die von BRAUNE und Mitarbeitern für die Deformationsschwingung aus Dissoziationsgleichgewichten und Elektronenbeugungsversuchen angegeben wird. Die Grundfrequenzen der antisymmetrischen Valenzschwingungen sind gemäß obigen Autoren aus den symmetrischen berechnet. Die ausführliche Arbeit wird in den Helvet. Phys. Acta erscheinen.

Basel, Physikalisches Institut, den 11. Oktober 1937.

M. WEHRLI.

Ergebnisse der Schwingungsanalyse in Wellenzahlen (cm^{-1}).

Molekül	Elektronenterm	*Grundfrequenzen* (in Klammer Anharmonizität) Symmetrische Valenzschwingung	Deformationsschwingung	Antisymmetr. Valenzschwing.	Nullbande
$HgCl_2$	59059	297(3)	53	346	59016 cm^{-1}
	o Grundzustand	362(o)	73	421	1694,5 ÅE
		355 Raman*	71 ber.		
$HgBr_2$	54483	193(2)	24†	258	54418 cm^{-1}
	o Grundzustand	229(3)	53	307	1837,7 ÅE
		220 Raman*	64 ber.		
HgJ_2	47912	126	18†	190	47883 cm^{-1}
	o Grundzustand	156	46	235	2087,8 ÅE
		155 Raman*	50 ber.		

* Nach BRAUNE, ENGELBRECHT, KNOKE.

† Der doppelte Wert ist nicht völlig auszuschließen.

[1] G. HERZBERG u. E. TELLER. Z. physik. Chem. B **21**, 410 (1933).

[2] H. BRAUNE, G. ENGELBRECHT, S. KNOKE, R. LINKE, Z. physik. Chem B **19**, 303(1932); **23**, 163 (1933); **31**, 12 (1936). Bei $HgBr_2$ muß die Ramanfrequenz mit der ersten Schwingungsstufe von $223\,cm^{-1}$ verglichen werden.

Besprechungen.

v. BUDDENBROCK, W., **Grundriß der vergleichenden Physiologie.** Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Erster Band: Physiologie der Sinnesorgane und des Nervensystems. Berlin: Gebrüder Bornträger 1937. VIII, 567 S. und 355 Abbild. 17 cm × 26 cm. Preis geh. RM 40.40, geb. RM 42.—.

In den letzten 12 Jahren hat es wohl keinen Biologen in Deutschland gegeben, der, welches Gebiet der Tierphysiologie er bearbeitete, nicht seinen „Buddenbrock" stets zur Hand gehabt und aus ihm Anregungen aller Art geschöpft hätte. So konnte man auf die Neuauflage gespannt sein, deren I. Teil: Sinnesorgane und Nervensystem, nunmehr vorliegt. Dieser neue Band ist eine große Überraschung: er hat mit dem alten in der Tat „nicht viel mehr als den Titel gemein". Aus einem Leitfaden ist ein Handbuch geworden, das den Leser zuallererst wegen des außerordentlichen Umfanges der in fast lückenloser Vollständigkeit bis zur jüngsten Vergangenheit durchgearbeiteten und verwerteten in- und ausländischen Literatur zur Anerkennung der ungeheuren Arbeitsleistung nötigt, die schon in diesem ersten der 3 Bände steckt. Nur ein Biologe von der bewundernswerten Vielseitigkeit v. BUDDENBROCKS kann hoffen, ein solches Werk heutzutage noch wirklich erfolgreich zu Ende zu führen.

In der Einteilung des Stoffes ist v. BUDDENBROCK seinem alten Prinzip (erfreulicherweise!) treu geblieben; er setzt wieder die Sinnesorgane an den Anfang (und nicht z. B. die „chemischen Bausteine des Organismus", welch letztere Reihenfolge nach einem Ausspruch BETHES „ebenso beliebt wie pädagogisch wenig bewährt" ist). Im einzelnen hat sich die Zahl der Kapitel, entsprechend der gewaltigen Zunahme und Verbreiterung unserer Kenntnisse der Sinnes- und Nervenphysiologie insbesondere der Wirbellosen in den letzten anderthalb Jahrzehnten, wesentlich vermehrt und ihre Anordnung geändert. Vieles ist ganz neu in den Zusammenhang hineingearbeitet worden, so, um nur eines zu erwähnen, die in neuerer Zeit so wichtig gewordenen elektrischen Begleiterscheinungen der Sinneserregungen und der zentralnervösen Tätigkeit. Die Betonung liegt überall auf dem *Vergleich* der Erscheinungen, deshalb sind die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten kürzer gefaßt und einzelne Gebiete, so das vegetative Nervensystem, wegen mangelnden vergleichenden Interesses des bisher Bekannten, fast völlig übergangen worden.

Die Darstellung macht bei oberflächlicher Betrachtung zunächst oft den Eindruck eines umfangreichen Sammelreferates; erst bei näherem Studium erkennt man, wie v. BUDDENBROCK sich aus den Ergebnissen der Autoren vielfach eine ganz originelle, zum Teil abweichende eigene Ansicht gebildet hat, — obwohl er sich andererseits überall um die größtmögliche Objektivität in der Darstellung der Auffassungen anderer bemüht. Denn er läßt jede Meinung zu Worte kommen und zitiert auch solche ausführlich, die seiner eigenen Ansicht entgegengesetzt sind. Sich selbst weist er dabei gewöhnlich die bescheidene Rolle eines schlichtenden, Kontroversen durch eine kurze Bemerkung abschließenden oder aber auch offenlassenden Diskussionsleiters zu. Diese Gerechtigkeit in der Darstellung und der völlige Mangel jenes ästhetischen Bedürfnisses mancher Lehrbuchautoren, die zahlreichen Wissenslücken und Unsicherheiten schweigend zu übergehen — v. B. merkt es im Gegenteil überall an, wo noch Arbeit not tut — und nicht zuletzt die umfangreichen Literaturverzeichnisse werden uns den neuen „Buddenbrock" noch unentbehrlicher machen, als es der alte war. Aber — anregend wird dieses Buch nicht nur durch die vorgetragenen Ergebnisse, Gedanken und Hinweise wirken, sondern meines Erachtens nicht weniger durch mancherlei Zweifel und Einwände, die einem beim Lesen kommen, und die zu Nach- und Weiteruntersuchung herausfordern. Denn daß ein Werk, dessen Hauptinhalt die vielfach noch unbestätigten Ergebnisse des letzten Jahrzehnts ausmachen, vieles enthalten muß, was binnen kurzem schon wieder überholt sein wird, liegt auf der Hand. Es ist eben ein Meilenstein am Wege unserer schnell voranschreitenden Erkenntnisse, eine Niederschrift der Ansichten und Vorstellungen der jüngsten Vergangenheit, wie sie sich in der Gedankenwelt eines

geistvollen Biologen widerspiegeln. Und sicherlich wird der Autor selbst nichts mehr erhoffen — und es mit Recht auch sich und seiner Arbeit als Verdienst anrechnen dürfen —, als daß die dritte Auflage des „Buddenbrock" nach einem weiteren Dutzend von Arbeitsjahren sich von der zweiten ebensosehr unterscheidet, als die vorliegende zweite von der ersten Auflage. Bis dahin aber wird der neue „Buddenbrock" uns allen ein guter Wegweiser und Berater sein.

ERICH v. HOLST, Berlin.

ZECHMEISTER, L., **Carotinoide.** Ein biochemischer Bericht über pflanzliche und tierische Polyenfarbstoffe. (Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. 31. Band.) Berlin: Julius Springer 1934. XII, 338 S. und 85 Abbild. 14 cm × 22 cm. Preis geh. RM 28.—, geb. RM 29.40.

Die Carotinoide, die noch bis zum Jahre 1927 als Stoffe unbekannter Konstitution in Gestalt nur weniger Vertreter in den Lehrbüchern angeführt wurden, sind heute dank der intensiven Bearbeitung während der letzten Jahre als eine umfangreiche Gruppe von Naturfarbstoffen bekannt, deren überwiegender Teil in seiner Konstitution vollkommen oder bis auf unwesentliche Einzelheiten aufgeklärt ist. Ihre außerordentliche Verbreitung im Pflanzenreich, ihr Vorkommen im tierischen und menschlichen Organismus und vor allem die physiologische Bedeutung, die einige Carotinoide als Vorstufen des Vitamins A besitzen, ist der Grund dafür, daß sich auch das Interesse der Mediziner, Botaniker und Zoologen in steigendem Maße diesen Naturfarbstoffen zugewandt hat.

Die immer dringlicher werdende Aufgabe, das schnell angewachsene Tatsachenmaterial in Form einer Monographie zugänglich zu machen, ist durch den Verfasser, der mit grundlegenden Arbeiten an der Entwicklung der Carotinoidchemie beteiligt ist, in überaus glücklicher Weise gelöst worden. Die vorliegende Zusammenfassung bringt einen erschöpfenden Überblick über die Chemie und Biologie der Carotinoide bis zum Jahre 1934.

In einem allgemeinen Teil werden die Beziehungen der Carotinoide untereinander und zu anderen Naturstoffen, Sterinen, Terpenen, Lipoiden, Proteinen und zum A-Vitamin diskutiert und die pflanzenphysiologisch wichtigen Fragen nach der Entstehungsweise und Bedeutung der Carotinoide für die Pflanze behandelt. Ein besonderes Kapitel befaßt sich mit den Methoden der Konstitutionsermittlung und bringt, unterstützt durch gute Abbildungen, eine Zusammenstellung moderner mikroanalytischer Methoden (Mikrohydrierung, Mikrobestimmung der aktiven H-Atome, der Isopropylidengruppe, der seitenständigen Methylgruppen usw.), die bei der Konstitutionsermittlung der Carotinoide eine entscheidende Rolle gespielt haben. Daran schließt sich ein Abschnitt über Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Farbstoffe mit einer tabellarischen Zusammenstellung über das Vorkommen der Carotinoide in der Pflanzenwelt.

Der spezielle Teil bringt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Carotinoide, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, die Konstitutionsermittlung, Vorschriften zur präparativen Gewinnung sowie spezielle Nachweis- und Trennungsmethoden. Ein besonderes Kapitel behandelt die Tiercarotinoide. Eine Sammlung sehr schöner Kristallphotographien und ein ausführliches Literaturverzeichnis bilden den Schluß. Alles in allem ein ausgezeichnetes kleines Handbuch der Carotinoide, das vielfache Anregung gibt.

H. BROCKMANN, Göttingen.

ULMANN, MAX, **Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe.** Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. XII, 194 S., 55 Abbild. und 31 Tabellen. 15 cm × 23 cm. Preis brosch. RM 14.—, geb. RM 15.—.

Die Frage nach der Größe der Molekulargewichte der hochpolymeren Naturstoffe stand in den vergangenen $1^1/_2$ Jahrzehnten im Vordergrund des Interesses, da die besonderen Eigenschaften dieser Produkte, vor allem ihr kolloides Verhalten, irgendwie mit dem Bau und der Größe ihrer Moleküle in Zusammenhang gebracht werden müssen. Diese Frage wurde von den verschiedenen Autoren, die auf diesem Gebiete tätig waren, ganz verschieden beantwortet. Eine Reihe von Forschern, zu denen HESS und der Verfasser des Buches, der in dem HESSschen Institut tätig ist, gehören, vertrat die Auffassung, die Hochmolekularen, vor allem die Cellulose, seien im Grunde niedermolekulare Stoffe; sie konnten diese Aussagen durch Molekulargewichtsbestimmungen nach besonderen Methoden scheinbar belegen. Sie kamen dadurch zu der Auffassung eines micellaren Baues der Kolloidteilchen der Hochmolekularen. Andere Forscher führten die alten Auffassungen über die Hochmolekularen weiter, bestimmten die Molekulargewichte nach anderen Methoden und brachten die besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe mit ihrem makromolekularen Bau in Zusammenhang. Eine sorgsame kritische Diskussion dieser verschiedenen Ergebnisse wäre sicher von großem Nutzen. Als Vorbedingung für diese literarische Arbeit hätte zuerst einmal der für die organische Chemie wichtige Begriff des Molekulargewichtes genau definiert werden müssen; denn in der Literatur der Hochmolekularen wird er ganz verschiedenartig verwendet im Gegensatz zu der der Niedermolekularen. Leider kommt aber der Verfasser in diesem entscheidenden Punkt zu keiner klaren Einstellung. Ebenso sind die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes zwar mit zahlreichen Literaturangaben beschrieben, werden aber nicht kritisch ausgewertet.

Einen besonders breiten Raum nimmt in diesem Buche die Beschreibung einer Methode ein, die von FRAZER und PATRICK vorgeschlagen, von ULMANN ausgearbeitet und zur Molekulargewichtsbestimmung, vor allem von Cellulosederivaten, benutzt worden ist. Auf diese Ergebnisse stützen sich vor allem die Auffassungen des HESSschen Laboratoriums, daß die Cellulose niedermolekular sei. Es wäre darum wichtig gewesen, die Brauchbarkeit dieses Verfahrens an niedermolekularen Stoffen bekannten Baues einmal nachzuprüfen. Dieses ist aber bisher leider noch nicht geschehen.

Unzutreffend in dem Buche ist z. B. die Angabe, daß MEYER und MARK eine Hauptvalenzkettentheorie aufgestellt hätten. Daß die kristallisierte Cellulose aus Hauptvalenzketten aufgebaut ist, haben schon einige Jahre früher SPONSLER und DORE ausgesprochen. Der makromolekulare Bau vieler Hochmolekularen war beim Erscheinen der MEYER-MARKschen Publikationen schon mit aller Schärfe bewiesen.

Das Buch muß dem Leser, der diesen Fragen ferner steht, den Eindruck erwecken, als ob auf dem Gebiete der Hochmolekularen, speziell dem der Cellulose außerordentlich viel Unklarheit in bezug auf die Größe des Molekulargewichtes besteht. Dieser entsteht vornehmlich, weil die Forschungsergebnisse, die den makromolekularen Bau der Cellulose beweisen, unvollständig und dazu noch mit vielen kritischen Bemerkungen behandelt werden. So dürfte dieses Buch heute wesentlich als Literaturzusammenstellung Bedeutung haben.

H. STAUDINGER, Freiburg.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

Röntgenstrahlung

ausschließlich Röntgenoptik

(„Handbuch der Physik", zweite Auflage, Band XXIII, 2. Teil)

Mit 405 Abbildungen. IX, 541 Seiten. 1933

RM 54.—; gebunden RM 56.70

Inhaltsübersicht:

Absorption von Röntgenstrahlen. Von Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg, — Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Von Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg, und Professor Dr. F. Kirchner, München. — Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Von Professor Dr. H. Kulenkampff, München. — **Die Erforschung des Aufbaues der Materie mit Röntgenstrahlen. Von Professor Dr. P. P. Ewald, Stuttgart, Einleitung. — Der Kristall als anisotropes Kontinuum. — Der Kristall als homogenes Diskontinuum. — Allgemeine Theorie der Röntgeninterferenz in idealen Kristallen. — Die Intensität der Röntgeninterferenzen. — Die experimentellen Verfahren der Röntgenuntersuchung an Kristallen. — Die Strukturermittlung aus Interferenzaufnahmen.** — Die kosmische Ultrastrahlung. Von Privatdozent Dr. E. G. Steinke, Königsberg i. Pr. — Namen- und Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

OPTISCHE UNIVERSALBANK

FÜR PHOTOGRAPHISCHE UND VISUELLE UNTERSUCHUNGEN VON OBJEKTIVEN MIT BRENNWEITEN VON 30-1000 mm.

Kollimator mit dreiteiligem Objektiv mit vermindertem sekundären Spektrum. Austauschbare Zusatzgeräte für die Untersuchungsmethoden nach Hartmann, Wetthauer, Väisälä und Porro zur Bestimmung der Bildfehler (wie sphärische und chromatische Aberration, Bildfeldwölbung, Astigmatismus), des Auflösungsvermögens, der Brennweite usw. Beleuchtungseinrichtungen für Quecksilberlampen, Punktlichtlampen und beliebige Spektrallampen.

Verlangen Sie unsere Druckschrift Phyo 33 940

ASKANIA-WERKE A.G.
BAMBERGWERK • BERLIN-FRIEDENAU

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von der **Schriftleitung der „Naturwissenschaften"**

Elfter Band

Mit 158 Abbildungen. III, 442 Seiten. 1932. RM 35.—; gebunden RM 36.60

Enthält u. a.: Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen. Von Professor Dr. F. Kirchner, München. — Hyperfeinstruktur und Atomkern. Von Dr. H. Kallmann, Dahlem, und Dr. H. Schüler, Potsdam. — Die Quadrupolstrahlung. Von Professor Dr. A. Rubinowicz und Dr. J. Blaton, Lemberg. — Supraleitfähigkeit. Von Dr. W. Meißner, Berlin. — Elektronentheorie der Metalle. Von Dr. R. Peierls, Zürich. — Magnetismus der metallischen Elemente. Von Dr. E. Vogt, Marburg/Lahn. — **Kristallstruktur der Silikate. Von Professor Dr. E. Schiebold, Leipzig.** — Namen- und Sachverzeichnis.

Zwölfter Band

Mit 107 Abbildungen. III, 304 Seiten. 1933. RM 24.—; gebunden RM 25.40

Enthält u. a.: Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft. Von Professor Dr. R. Tomaschek, Marburg/Lahn. — Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen. Von Professor Dr. H. Freundlich, Berlin-Dahlem. — Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe. Von Dr. E. Guth und Professor Dr. H. Mark, Wien. — Über Para- und Orthowasserstoff. Von Dr. L. Farkas, Berlin-Dahlem. — **Kristallstruktur der Silikate, II. Von Professor Dr. E. Schiebold, Leipzig.** — Namen- und Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder angezeigten Bücher sind durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

Hierzu eine Beilage vom Verlag ***Julius Springer*** *in* ***Berlin.***

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. DA. III. Vj. 3100. — Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Printed in Germany.